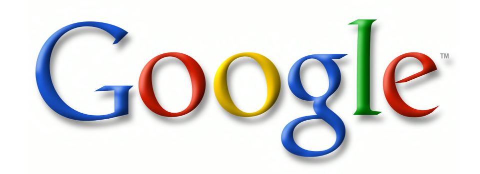
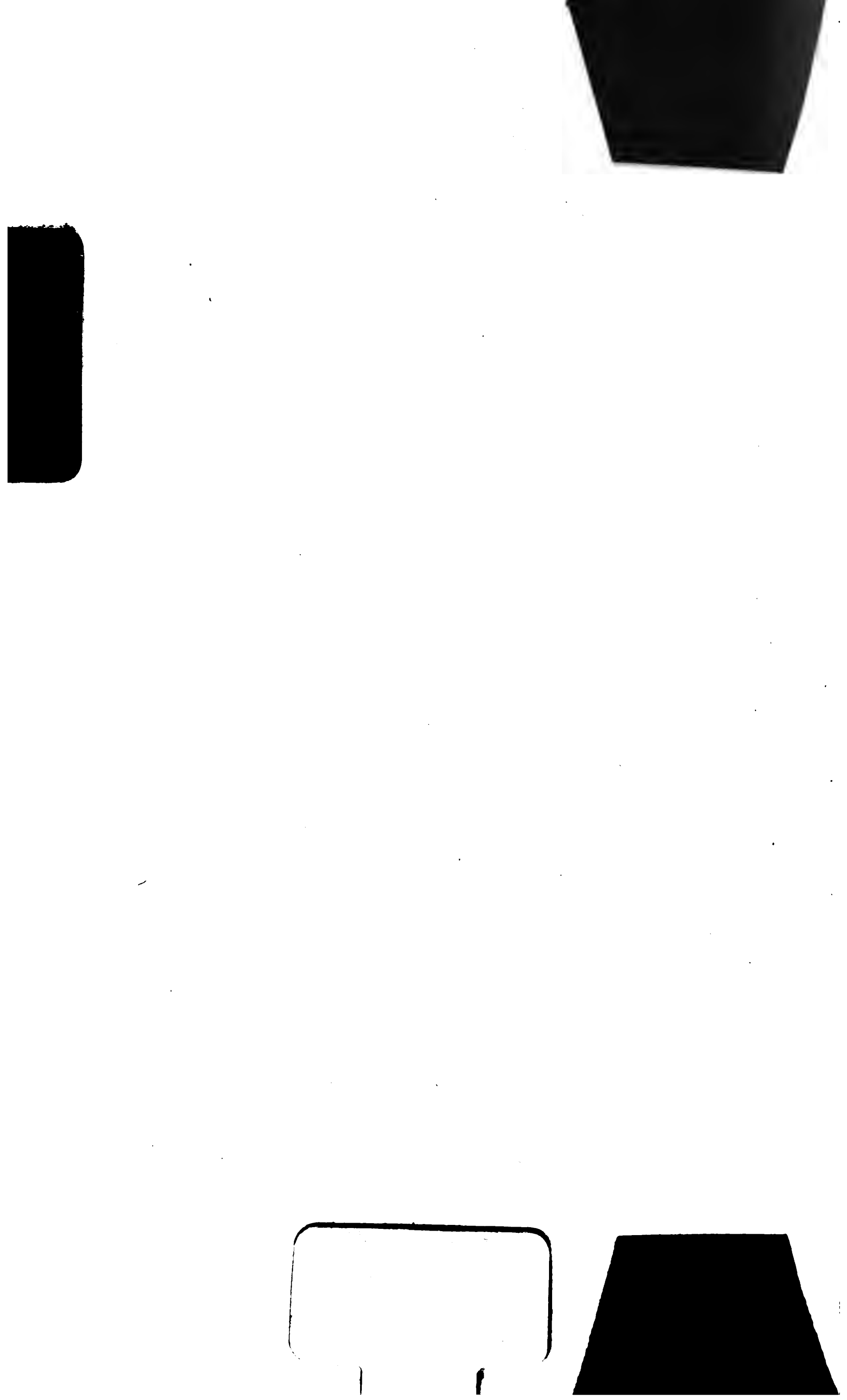



UC-NRLF
B 3 729 848



ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE
à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie
ET
REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES
PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU
SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE
Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :
C. CRINON
Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS :

BAYRAC.	CH. FRANCHE.	MENOZZI.	SCHIRMER.
M. BOYMOND.	GAROLA.	MERCIER.	SELLIER.
CAMPREDON.	GESCHWIND.	A. MIGNOT.	SIDERSKY.
CLUSS.	A. GIRARD.	DE MOLINARI.	SOREL.
H. CORMINBŒUF.	ED. GOUTAL.	MONTPELLIER.	TRILLAT.
DEJONGHE.	F. JEAN.	PELLET.	P. TRUCHOT.
ED. DELLE.	LASNE.	PEYTOUREAU.	VANDEVYVER.
A. DOMERGUE.	G. A. LE ROY.	PORTES.	VICARIO.
F. DUPONT.	LINGRAND.	POZZI-ESCOT.	WILLENZ.
FRADISS.	MAGNIER de la SOURCE	DE ROCHEFONTAINE.	WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :
X. ROCQUES
Ex-Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

CINQUIÈME ANNÉE — TOME CINQUIÈME

PARIS
45 — RUE TURENNE — 45
1900

ERRATA

P. 41, 6e paragraphe, 3e ligne, rétablir comme suit l'orthographe des noms propres suivants : *Märcker, Allihn et Jesser.*

P. 63, 5e paragraphe, 5e ligne, lire : *en quelques minutes,* au lieu de : *en quelques secondes.*

P. 304, 3e paragraphe, rétablir comme suit la première phrase : L'oxyde de fer précipité, qui contient ainsi une certaine qnantité de nickel, est lavé et dissous dans HCl.

302

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1900

A NOS LECTEURS

A l'occasion du renouvellement de l'année, nous adressons à tous nos lecteurs, en même temps que nos meilleurs souhaits, l'expression de notre bien vive reconnaissance pour la confiance qu'ils nous ont témoignée. Les lecteurs de la première heure méritent plus spécialement nos remerciements : ils ont suivi nos efforts ; grâce à leurs encouragements, le Recueil que nous avons fondé et qui est le seul journal français exclusivement consacré à la chimie analytique, a grandi et prospéré au point d'être devenu l'un des organes scientifiques français les plus importants.

Ce qui prouve l'importance de nos Annales *et ce qui contribue à les rendre intéressantes, c'est le nombre des travaux originaux que nos collaborateurs français ou étrangers veulent bien nous adresser ; cette année, le nombre de ces travaux s'est elevé à 65, soit 16 de plus qu'en 1898. En outre de ces travaux originaux, nous avons analysé 78 articles empruntés aux publications françaises et 132 travaux publiés dans les journaux de tous les pays du monde ; le nombre des analyses de travaux français et étrangers est inférieur à celui de l'an dernier, ce qui résulte de ce que les travaux originaux ont pris une place plus considérable ; afin de ne pas priver à l'avenir nos lecteurs des renseignements contenus dans les publications françaises ou étrangères nous augmenterons désormais de 4 pages le texte formant chacun des douze numéros de l'année : chaque numéro aura alors 40 pages au lieu de 36.*

En faisant ce sacrifice, nous avons conscience d'être utiles à nos nombreux lecteurs et nous ne négligerons rien pour apporter dans l'avenir à l'œuvre que nous avons entreprise toutes les améliorations susceptibles d'augmenter l'intérêt des Annales de chimie analytique.

Le succès de notre journal, nous le devons à nos dévoués collaborateurs, ainsi qu'à ceux qui ont bien voulu le faire connaître autour d'eux ; nous remercions les uns et les autres, et nous les prions de nous continuer leur précieux concours.

Nous répétons encore une fois que les colonnes des Annales *sont ouvertes à tous les chimistes qui voudront bien nous adresser soit un travail original, soit quelques observations sur les méthodes d'analyse qu'ils auront expérimentées.*

X. Rocques, Secrétaire de la rédaction. — C. Crinon, Directeur.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du cuivre.

Par M. M. Willenz.

Sous ce titre, les *Annales de chimie analytique* (1) ont récemment publié une note de M. J. Girard.

L'auteur, après avoir rappelé les difficultés que présente la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, recommande de remplacer ce réactif par l'hyposulfite sodique. Ce procédé n'est pas bien neuf, mais il n'est pas étonnant, la chimie analytique évoluant actuellement à pas de géant, de voir revenir sur l'eau, de temps à autre, d'anciennes méthodes tombées dans l'oubli et remises au point par la pratique journalière.

Aussi, ne puis-je qu'approuver le travail de M. Girard, d'autant plus que, ayant fréquemment l'occasion d'effectuer la précipitation du cuivre par l'hyposulfite sodique, je n'ai qu'à me louer des résultats obtenus. J'estime que tous les chimistes devraient suivre l'exemple de M. Girard et rappeler les anciens procédés qu'ils emploient, après s'être assurés de leur exactitude.

Il y a une vingtaine d'années, Vortmann et Orlowsky (2) ont indiqué une marche d'analyse qualitative, dans laquelle ils évitent l'emploi de l'hydrogène sulfuré et le remplacent par l'hyposulfite sodique. Ce sel, ajouté à une liqueur, se décompose, mais les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas d'accord sur les produits de décomposition qui prennent naissance. Il y a mise en liberté d'anhydride sulfureux et dépôt de soufre, en même temps qu'il y a formation de légères quantités d'acide sulfurique, et même d'acides tétra et pentathionique. Quelques acides, tels l'acide carbonique, certains acides organiques, l'acide sulfurique concentré, mettent en liberté des traces d'hydrogène sulfuré. Selon Vaubel, l'acide hyposulfureux $H^2S^2O^3$, mis en liberté, se dédouble en hydrogène sulfuré et en anhydride sulfurique SO^3, et ces deux corps, réagissant l'un sur l'autre, donnent lieu à la formation de soufre et d'anhydride sulfureux.

D'après Vortmann, au contraire, il n'y a point production

(1) *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 382.
(2) *Zeits. f. analyt. Chem.*, **20**, 416, *1881* ; **21**, 215, *1882* ; **22**, 357, *1883*.

d'anhydride sulfurique, mais l'acide se décompose en hydrogène sulfuré, anhydride sulfureux et oxygène, les deux premiers corps donnant du soufre, tandis que l'oxygène oxyde une partie de l'anhydride sulfureux à l'état d'anhydride sulfurique, en même temps qu'il provoque la formation de tétra et de pentathionate sodiques.

Quoi qu'il en soit, les métaux précipités, en solution acide, par l'hydrogène sulfuré, le sont également, dans les mêmes conditions, par l'hyposulfite sodique, à l'exception du cadmium et du plomb. L'arsenic, l'antimoine et l'étain ne sont que partiellement précipités, et d'autant plus faiblement que la solution est plus acide et la température plus élevée. Quant au chrome, à l'aluminium, au zinc, au nickel, au cobalt et au manganèse, ces métaux ne sont pas précipités ; le fer est réduit à l'état de sel au minimum.

Vortmann et Orlowski (1) préconisent, en outre, l'emploi de l'hyposulfite sodique, pour précipiter et doser le cuivre à l'état de sulfure cuivreux. La solution cuivrique acide est additionnée d'hyposulfite sodique et chauffée, jusqu'à ce que le précipité formé se dépose et que la liqueur surnageante soit claire. Le sulfure cuivreux est pesé, après avoir été calciné dans un courant d'hydrogène ; on peut aussi le peser sous forme de sulfure cuivrique, en le calcinant dans un courant d'anhydride carbonique (2).

Mais ces opérations, assez longues et fastidieuses, ne sont pas absolument indispensables, car, comme l'ont prouvé Nissenson et Neumann (3), qui se servent également d'hyposulfite pour précipiter le cuivre, le sulfure cuivreux, fortement grillé au contact de l'air, se transforme intégralement en oxyde cuivrique.

J'obtiens des résultats fort satisfaisants en opérant de la manière suivante : la substance à examiner est dissoute dans l'acide nitrique concentré et la solution obtenue est évaporée à sec ; le résidu est repris par l'acide sulfurique dilué et chauffé, jusqu'à l'apparition de lourdes vapeurs blanches d'acide sulfurique. On dilue. Le résidu, constitué par la silice, les sulfates insolubles (plomb, baryum, calcium) et l'acide métastannique, est jeté sur un filtre. Le filtratum, renfermant tout le cuivre, est additionné de quelques cc. d'acide sulfurique concentré, porté à l'ébullition et traité par une solution bouillante d'hyposulfite sodique, en quantité telle qu'il y ait de 5 à 6 gr. de sel pour 1 gr. de substance. Dans ces conditions, le sulfure cuivreux s'agglomère rapidement

(1) *Loc. cit.*
(2) G. Vortmann, *Uebungsbeispiele*, *1899*, p. 11.
(3) *Chem. Zeit.*, **21**, 1591, *1895*.

sous forme de grumeaux, et la filtration est très aisée. Ce précipité peut être lavé à l'eau chaude, sans qu'il faille craindre une oxydation et, partant, une perte.

Comme il a été dit plus haut, le sulfure cuivreux ainsi obtenu peut être transformé en oxyde cuivrique, mais il est plus commode, et tout aussi exact, de le dissoudre dans l'acide nitrique et d'évaluer le cuivre par voie iodométrique, comme le recommandent Westmoreland (1) et l'auteur de la présente notice (2), qui se servent également d'hyposulfite sodique, pour isoler le métal.

Comme le cadmium et le plomb ne sont pas précipités par l'hyposulfite, ce réactif convient très bien à la séparation quantitative de ces métaux d'avec le cuivre, et les résultats que l'on obtient ne laissent rien à désirer. Du reste, le plomb est éliminé, sous forme de sulfate, par l'acide sulfurique, dans le traitement préliminaire de la substance.

Quant au bismuth, également précipité par l'hyposulfite, on doit l'éliminer avant de précipiter le cuivre, et on y parvient aisément en sursaturant la liqueur par l'ammoniaque et le carbonate ammonique et abandonnant au repos, pendant quelques heures, dans un endroit chaud. On jette sur un filtre le précipité de sel basique qui prend naissance, et il suffit alors d'acidifier fortement la liqueur filtrée et de la soumettre à l'action de l'hyposulfite sodique. Mais je me hâte de dire que l'élimination du bismuth n'est pas nécessaire, le plus souvent, cet élément n'étant presque jamais associé au cuivre, du moins dans les cas ordinaires.

L'étain ne gêne pas la précipitation du cuivre, vu qu'il est éliminé, sous forme d'acide métastannique, par l'acide nitrique, lors de la dissolution de la substance.

L'arsenic et l'antimoine ne sont que partiellement précipités, en solution fortement acide et à l'ébullition, et cela seulement après que tout le cuivre est précipité. Je suis même d'avis que cette particularité pourrait être mise à profit pour la séparation quantitative de ces métaux d'avec le cuivre, par précipitation fractionnée. C'est ainsi qu'en traitant, à l'ébullition, par l'hyposulfite, une solution très acide, renfermant plus d'arsenic que de cuivre, le cuivre seul est précipité. En filtrant rapidement à chaud, la liqueur filtrée reste limpide, aussi longtemps qu'elle est chaude, mais, à mesure qu'elle se refroidit, des flocons jau-

(1) *Journ. Soc. chem. ind.*, 5, 49, *1886*.
(2) *Rev. chim. anal.*, 5, 355, *1897*.

nes de sulfure d'arsenic, de plus en plus abondants, se déposent. L'antimoine se comporte de la même manière. N'ayant pas poussé plus à fond les recherches dans cette direction, je ne puis en dire davantage, mais j'ai cru utile de signaler ce fait intéressant. Cependant, le sulfure cuivreux précipité par l'hyposulfite sodique, dans les conditions ordinaires, est toujours souillé par des traces de sulfures d'arsenic et d'antimoine. Mais en grillant fortement ce mélange, ces derniers se volatilisent complètement, et le résidu est constitué par de l'oxyde cuivrique pur.

Les chromates alcalins ajoutés au lait comme conservateurs ; leur recherche.

Par M. Alex. Leys.

Bien que, dans ces derniers temps, les chromates alcalins eussent été préconisés à plusieurs reprises comme agents conservateurs du lait, nous n'avions eu, jusqu'à présent, que de rares occasions d'observer leur addition dans ce liquide. Cette année, il n'en est plus de même, et leur emploi tend à s'étendre dans des proportions dangereuses pour la santé publique.

Nous avons rencontré, notamment, l'association fréquente des chromates et de la formaldéhyde, provenant, sans doute, de l'addition au lait de mélanges antiseptiques jouissant d'une certaine vogue en ce moment.

Nous n'avons pas besoin de dire qu'étant donnée la grande puissance de coloration des chromates, ceux-ci ne sont ajoutés qu'à de faibles doses. Est-ce à dire, pour cela, que les laits ayant subi pareille addition peuvent être impunément employés dans l'alimentation ? Nous ne le croyons pas. Si une ingestion unique peut, à la rigueur, ne pas offrir de bien graves inconvénients, il n'en est plus de même d'un usage répété, surtout lorsque cet aliment s'adresse à de jeunes enfants ou à des personnes débilitées.

La proportion de chromate la plus fréquemment employée est celle de un cent millième ; cependant il n'est pas rare de rencontrer des laits plus fortement chargés.

Comment découvrir cette fraude ? Aux doses dont nous venons de parler, la différence de teinte des laits incriminés est presque insensible.

Il faut avoir recours aux cendres. On évapore et on calcine au rouge cerise, dans une capsule de porcelaine, 50 cc. de lait, jusqu'à l'obtention de cendres parfaitement blanches. Les chromates alcalins, étant fixes aux hautes températures, restent mélangés aux

dites cendres et leur donnent une certaine coloration. C'est ainsi que l'on peut, sans difficulté, s'apercevoir de leur présence, lorsque la dose est supérieure au cent-millième.

Au-dessous de cette dernière proportion, la reconnaissance par l'aspect des cendres devient très difficile.

On doit alors opérer de la façon suivante :

On arrose les cendres avec de l'acide sulfurique concentré, en prenant bien soin de ne pas les mouiller au préalable. En présence de chromate, cet acide sulfurique se colore en jaune rougeâtre, et, quand on se place sous une certaine incidence, on observe un dégagement très caractéristique de vapeurs rougeâtres d'acide chloro-chromique, dû à l'action de l'acide sur le chromate combiné aux chlorures du lait.

Ces diverses observations donnant de fortes présomptions en faveur de la présence des chromates, il s'agit, maintenant, de les caractériser.

Voici la méthode que nous avons établie :

Nous évaporons et calcinons 100 à 150 cc. de lait dans une grande capsule plate de porcelaine, jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Après refroidissement, nous arrosons celles-ci avec quelques centimètres cubes d'eau distillée. Les cendres de lait étant en grande partie insolubles, nous produisons ainsi une sorte de lessivage qui entraîne les chromates. On jette le tout sur un filtre, et, en cas de présence de chromates, le liquide passe coloré en jaune, tandis que, dans le cas contraire, il est complètement incolore.

Sur la liqueur filtrée, nous pratiquons trois essais, deux pour nous persuader que nous sommes en présence d'un corps oxydant, et le dernier qui nous sert à caractériser le chrome.

Premier esssai : on prend de l'acide chlorhydrique pur et concentré, que l'on colore avec quelques gouttes d'une dissolution de carmin d'indigo, jusqu'à l'obtention de la teinte de la liqueur de Fehling. Ce réactif se conserve sans altération.

Pour l'usage, voici comment l'on procède : on en met 5 cc. dans un tube à essai, et l'on porte à l'ébullition. Il ne se produit aucun changement de teinte. On y verse alors quelques gouttes de la liqueur provenant du lessivage des cendres ; avec un lait ordinaire, on n'observe aucune altération de la couleur, tandis que la plus légère trace de chromate produit une décoloration immédiate.

Deuxième essai : on verse une certaine quantité d'aniline pure et de toluidine commerciale dans un excès d'acide acétique exempt de furfurol. On passe sur le noir lavé à l'acide ; puis

finalement, on étend d'eau, pour avoir un liquide d'une teinte jaune à peu près identique à celle de nos liqueurs de lessivage. Versons 5 cc. de ce nouveau réactif dans un tube à essai, et portons à l'ébullition : il ne se produit aucun changement de teinte. Il en est encore de même après l'addition d'un égal volume du liquide de lessivage, quand celui-ci ne renferme pas de chromate. Mais, quand cette dernière hypothèse est réalisée, il se développe la coloration rouge-cerise de la fuchsine par une ébullition de 2 ou 3 minutes, suivie d'un certain temps d'attente.

Ces deux réactions sont plus sensibles que celle de la teinture de gaïac, signalée par H. Schiff pour reconnaître très peu d'acide chromique dans une solution aqueuse.

Troisième essai : les deux opérations précédentes nous ayant montré que nous étions en présence d'un corps oxydant, il nous reste à caractériser le chrome, ce que nous réalisons au moyen de la réaction très sensible de l'eau oxygénée, indiquée par Barreswil.

Nous prenons ce qui reste du liquide de lessivage des cendres; nous l'acidulons par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué; puis, nous plaçant sur un fond blanc, nous faisons tomber, dans le tube à essai qui le renferme, deux ou trois gouttes d'eau oxygénée. Immédiatement, dans l'affirmative, nous observons la teinte bleu fugace de l'acide perchromique.

C'est ainsi que, par la suite des opérations que nous venons de décrire, nous arrivons à caractériser aisément le chromate ajouté au lait à la dose de cinq millionièmes (1).

Sur un élément d'erreur dans la recherche du riz ajouté à la farine de froment

Par M. L. Vaudin.

Quand on veut rechercher la farine de riz ajoutée frauduleusement à la farine de froment, on emploie, ainsi que M. Collin le conseille, les méthodes préconisées par M. Arpin et M. Lucas. Ces méthodes ayant été publiées dans ce Recueil (2), je n'y reviendrai pas ici ; je me bornerai à rappeler qu'elles ont toutes deux pour *base unique* la recherche des *grains composés* d'amidon de riz. L'addition d'une quantité de riz inférieure à 1 p. 100 peut ainsi être décelée facilement d'après les auteurs de ces procédés.

Dans une expertise récente, où un meunier était accusé d'avoir ajouté du riz à sa farine, alors qu'il affirmait le contraire, j'ai été

(1) Travail fait au Laboratoire municipal de Paris.
(2) *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 371.

appelé à rechercher les causes du différend survenu entre l'industriel et l'expert.

Je me suis fait présenter le blé qui avait servi à la mouture, avant et après nettoyage, et j'ai constaté qu'il renfermait, même dans le dernier cas, de notables proportions d'*ivraie*. La présence de cette graminée est beaucoup plus fréquente qu'on ne le suppose dans certaines contrées de la Normandie ; cette année, le

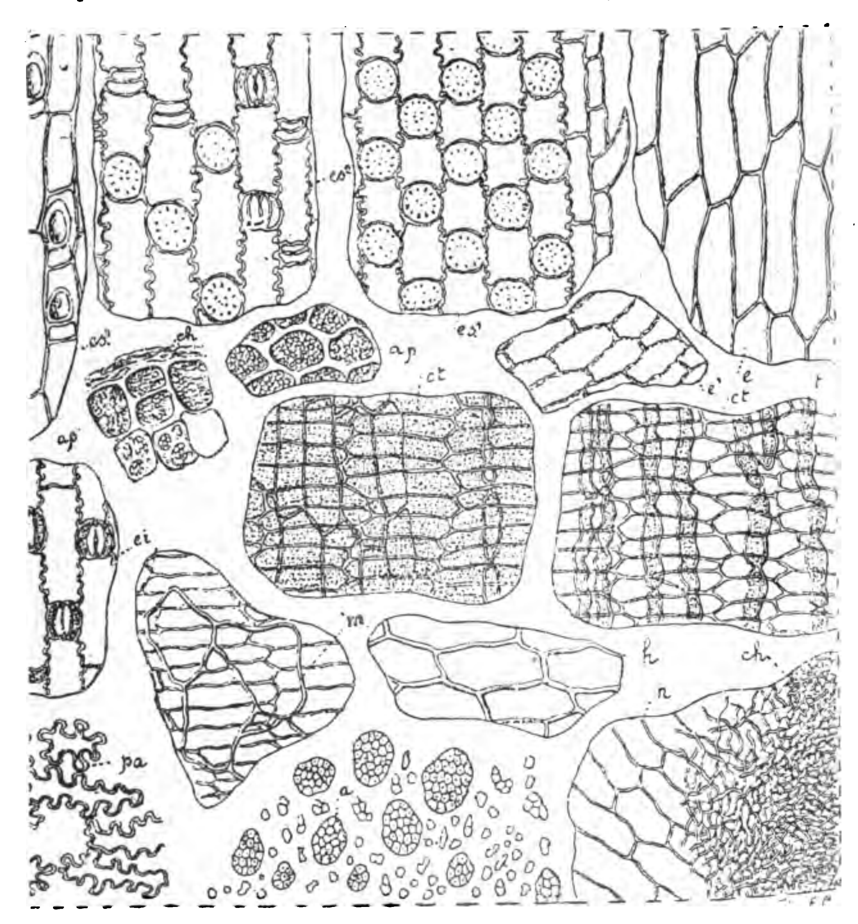


Fig. 1. — (es^1 es^2 es^3) Epiderme extérieur de la balle. — (*ei*) Epiderme intérieur. — (*pa*) Parenchyme de la balle. — ($e'e^1$) Epicarpe. — (*ct*) Cellules transversales. — (*t*) Cellules tubulaires. — (*m*) Mésocarpe. — (*h*) Couche hyaline. — (*ch*) Mycélium du champignon. — (*ap*) Assise protéique. — (*a*) Amidon.

grain était lourd et avait acquis un développement tout particulier, dû vraisemblablement à ce que l'ivraie n'avait pas été versée, comme le blé, pendant les orages du milieu de l'été.

Si l'on applique à une farine obtenue avec un tel blé les procédés de recherche du riz, on trouve des grains composés d'amidon d'ivraie, qui sont formés de petit grains ayant la même grosseur que ceux du riz et avec lesquels il est impossible de les différencier. Un expert, non prévenu, aurait conclu, après cette constatation, que la farine en question était additionnée de farine de riz ; c'est en effet, ce qui avait eu lieu dans le cas signalé ci-dessus.

Il importe, pour éviter à l'avenir une semblable confusion, de compléter l'examen sur lequel a été fondée jusqu'ici la preuve de la falsification, en y ajoutant la recherche de certaines cellules caractéristiques de l'ivraie.

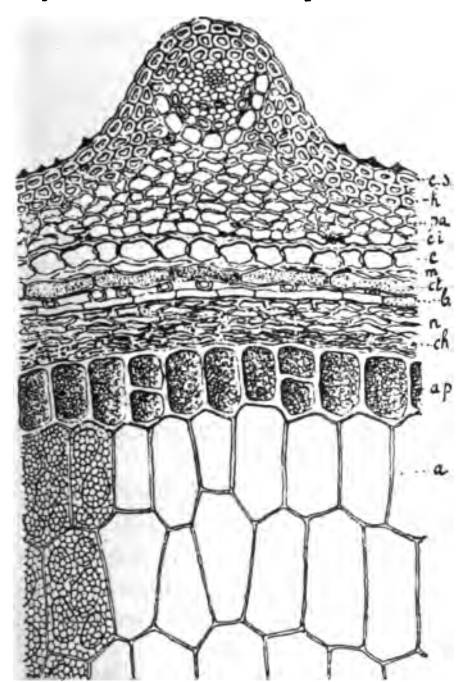


Fig. 2. — (*es*) Epiderme supérieur de la balle. — (*h*) Hypoderme. — (*pa*) Assise parenchymateuse. — (*ei*) Epiderme interne. — (*e*) Epicarpe. — (*m*) Mésocarpe. — (*ct*) Cellules transversales. — (*a*) Enveloppe de la graine. — (*n*) Nucelle. — (*ch*) Champignon. — (*ap*) Assise protéique. — (*a*) Albumen.

D'après M. Eug. Collin, à l'obligeance duquel je dois les renseignements qui suivent, les parties du fruit qui différencient nettement l'ivraie des autres graminées sont :

1° Le tégument externe de la balle, dont l'aspect change suivant qu'on l'examine en haut (es^3), au milieu (es^2) ou en bas (es^1). La présence de ces éléments dans la farine est un signe certain de la présence de l'ivraie.

2° Certaines cellules parenchymateuses (*pa*), voisines de l'épicarpe, aux parois très entourées, qu'on ne rencontre pas dans le blé, le seigle ou l'avoine.

3° Les cellules transversales du péricarpe (*ct*), qui sont colorées, tandis que, dans le blé, elles ne le sont pas, et qui, de plus, sont lisses, alors que, dans le blé, elles sont très nettement ponctuées.

Enfin, il faut mentionner la présence probable du champignon

qui envahit si fréquemment l'ivraie, comme un autre champignon l'*Endoconidium temulentum*, qui a été trouvé par MM. Prillieux et Delacroix dans le seigle énivrant.

La conduite de l'expert qui, avec les procédés Lucas ou Arpin, aura trouvé une petite quantité de grains composés d'amidon, est maintenant facile à établir. Il devra recueillir le résidu que les eaux de lavage provenant de l'extraction du gluten laissent sur un tamis très fin n° 250 (procédé Lucas) et rechercher très soigneusement les éléments indiqués plus haut. C'est seulement lorsque cette recherche aura donné un résultat négatif et que l'expert aura une *deuxième base* d'appréciation, qu'il pourra conclure à la présence du riz dans la farine incriminée.

Uréomètre clinique à indications directes.

Par M. A. Bouriez.

Le dosage rigoureux de l'urée dans l'urine est une opération de laboratoire longue et délicate, à laquelle on n'a recours que dans des cas spéciaux, lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer le rapport de l'azote de l'urée à l'azote total ; en général, les résultats approximatifs qu'on obtient rapidement par le dosage à l'hypobromite de soude suffisent au médecin qui désire savoir s'il y a excès ou insuffisance, augmentation ou diminution dans l'élimination de l'urée.



Fig. 1.

Parmi les nombreux appareils préconisés pour mesurer la quantité d'azote mise en liberté par l'hypobromite de soude, ceux qui ne nécessitent pas l'emploi des cuves à eau ou à mercure sont les plus pratiques.

Le nouvel uréomètre que je fais construire (1) n'est qu'une simplification du tube de Dannecy. Le robinet a été remplacé par un tube semi-capillaire, qui fait corps avec l'appareil et qu'on obture avec le doigt pendant la réaction ; un ajutage latéral, qu'on peut fermer à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, facilite l'introduction des divers liquides. Ses dimensions ont été réduites, et on opère à l'aide d'une pipette jaugée à

(1) Cet appareil se trouve au Comptoir scientifique du Nord, 32, rue Faidherbe, à Lille. — *Prix* ; 7 francs *avec la pipette*.

écoulement libre; enfin, sa graduation supprime l'emploi des tables et donne directement, par simple lecture, le chiffre de l'urée en grammes par litre d'urine.

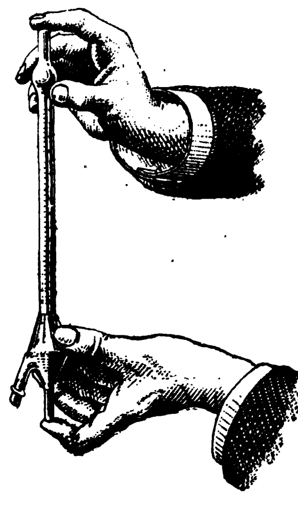


Fig. 2.

Ce résultat a été obtenu en partant de cette donnée (facile à vérifier à l'aide de solutions titrées de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque, qui dégagent de 98 à 99 pour 100 de leur azote), que, dans les conditions de l'expérience, 0 cc. 4 d'azote correspondent très approximativement à 1 milligr. d'urée.

Pour se servir de cet uréomètre, on opère de la manière suivante : l'appareil étant placé dans la position de la figure 1, on y fait pénétrer, par la tubulure latérale, successivement et en évitant le mélange :

1° Une quantité de solution d'hypobromite de soude suffisante pour atteindre le trait inférieur de la graduation (Cette solution est préparée avec 7 cc. de brome, 60 cc. de lessive des savonniers et 140 cc. d'eau distillée) ;

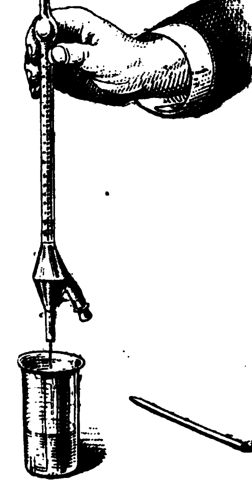


Fig. 3.

2° De l'eau distillée jusqu'au premier trait circulaire vers le haut du tube ;

3° 1 cc. d'urine exactement mesuré avec la pipette jaugée.

On ferme immédiatement la tubulure latérale avec le bouchon de caoutchouc, et on obture avec le doigt l'orifice supérieur du tube capillaire ; on retourne le tube, pour le mettre dans la situation qu'indique la figure 2 ; on agite à plusieurs reprises, et, lorsque tout dégagement de bulles gazeuses a cessé, on enlève le doigt, et l'appareil se retrouve dans la situation de la figure 3. Sous l'influence de la pression intérieure, il s'écoule spontanément un volume de liquide égal au volume de l'azote dégagé par la réaction.

On rétablit alors l'instrument dans la position primitive, on lit,

au bout de quelques instants, au point d'affleurement du liquide sur l'échelle graduée, le chiffre de l'urée par litre d'urine.

Si l'on veut tenir compte de l'influence de la température et de la pression, il suffit de faire immédiatement un nouveau dosage en employant, au lieu d'urine, 1 cc. d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 1 gr. 80 pour 100 gr., solution qui correspond à une solution d'urée à 1 gr. pour 100. Soit N le chiffre obtenu en opérant sur l'urine ; n celui obtenu en opérant sur la solution de sel ammoniac ; le chiffre après correction x est donné par la formule $x = \frac{10\,N}{n}$.

Sur le dosage de l'eau oxygénée.

Par M. H. Corminbœuf.

Les *Annales de chimie analytique* du mois de décembre 1899 ont publié une lettre de M. Demichel, en réponse à un article sur le dosage de l'eau oxygénée que j'avais écrit dans le numéro de novembre du même Recueil.

M. Demichel me reproche d'avoir signalé ce dosage comme étant nouveau ; telle n'a jamais été mon intention, car la façon d'opérer que j'ai indiquée m'était familière *depuis une dizaine d'années*, et le but que je visais était simplement de faire connaître une méthode fort peu employée, très pratique et pouvant être utile à mes confrères.

Je me permettrai de faire remarquer à M. Demichel que la méthode de M. Contamine n'a qu'un point de commun avec la mienne : c'est l'emploi d'un tube gradué de 50 cc. et du permanganate de potasse ; M. Contamine se sert d'un tube gradué *spécialement* à partir d'un jaugeage de 30 cc. ; avec ma méthode, au contraire, un *tube quelconque*, gradué jusqu'à 50 cc. en dixièmes de centim. cube peut être employé ; de plus, j'opère *en liqueur acide*, tandis que M. Contamine opère en solution ammoniacale ou neutre, ce qui a l'inconvénient, tout en donnant des résultats peut-être aussi exacts que mon procédé, de laisser, adhérant aux parois du tube gradué, un dépôt ocreux assez important pour rendre difficile la lecture du volume gazeux.

Sans critiquer la méthode de M. Contamine, je me permettrai simplement de faire remarquer que la décomposition de l'eau oxygénée est moins rapide par son procédé que par le mien et que le mélange liquide à l'intérieur du tube donne une mousse très abondante, qui est fort gênante. En outre, dans ce procédé, le volume gazeux dégagé, comme du reste en employant le bioxyde

de manganèse, donne *directement le volume*, tandis que, par la décomposition en *solution acide*, le volume d'oxygène dégagé *doit être divisé par 2*. Je tiens à faire ressortir toutes ces différences, afin de bien montrer à M. Demichel que le procédé que j'ai indiqué ici, il y a quelques mois, n'a que quelques points communs avec celui de M. Contamine et qu'il en est plutôt un perfectionnement.

A propos du titrage de l'eau oxygénée.

M. Cuniasse nous adresse la lettre suivante, que nous insérons bien volontiers :

Mon cher ami,

Comme suite à la lettre parue sous cette rubrique, dans les *Annales* de décembre (1), permettez-moi d'ajouter un dernier mot, qui, je le crois, mettra les choses au point.

En effet, le procédé de M. Contamine n'est pas nouveau ; il est employé depuis longtemps dans certaines usines. Cette méthode a été publiée, non seulement dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, mais encore dans le *Moniteur des tissus*, en 1885, d'où je l'ai extraite pour la mettre dans mon livre sur les *Modes opératoires des essais du commerce et de l'industrie*, que je viens de faire paraître en collaboration avec M. Zwilling.

Le procédé Contamine est exact et rapide, mais je lui préfère le procédé nouveau de M. Corminbœuf (2), qui diffère complètement :

1° Parce qu'on opère en solution acide, ce qui permet de voir si la quantité de permanganate est suffisante ;

2° Parce que, dans ces conditions, on obtient un volume double d'oxygène, qui doit être divisé par deux, ce qui donne plus de sensibilité à l'essai.

J'ai modifié la pratique du procédé Corminbœuf; j'utilise l'uréomètre de Noël. Dans l'éprouvette à hypobromite, je place une pincée de permanganate en poudre, que je recouvre de 25 cc. d'acide sulfurique dilué, qui doit rester rouge tout le temps de l'opération. Dans l'éprouvette suspendue au bouchon, je place 1 cc. de l'eau oxygénée à essayer ; je ferme, je relie à la cloche graduée à l'aide du tube en caoutchouc ; j'agite, et, quand le dégagement est terminé, le volume d'oxygène trouvé, divisé par deux, correspond au volume de l'eau oxygénée.

Agréez, etc...

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, *1899*, p. 381.
(2) Voir *Annales de Chimie analytique*, *1899*, p. 404.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction colorée spécifique des nitrates. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharm. de Bordeaux* de septembre 1899). — Les réactions spécifiques connues des nitrates sont des réactions de précipitation ; il y a, d'abord, celle de MM. Arnaud et Padé, qui consiste à utiliser l'insolubilité complète du nitrate de cinchonamine en milieu acide.

Il y a ensuite celle de M. Grimaux, qui consiste dans l'emploi d'une solution aqueuse de nitroquinétol, acidulée à l'aide de l'acide sulfurique, laquelle donne immédiatement un précipité de nitrate de nitroquinétol en présence de l'acide nitrique libre ou d'un azotate.

La réaction que propose M. Denigès est une réaction colorée.

Lorsqu'on ajoute à 1 cc. d'une solution d'un nitrate ou d'acide nitrique, 1/2 cc. d'une solution d'antipyrine à 5 pour 100, puis 1 cc. 5 d'acide sulfurique concentré et pur, il se développe, après agitation, une couleur carmin, très perceptible avec une solution ne renfermant que 1/2 pour 100 d'acide nitrique.

Si l'on double la quantité d'acide sulfurique, la teinte carmin tend vers l'orangé et même vers le jaune, mais redevient carmin par addition d'un volume d'eau égal à 2 ou 3 fois le volume du mélange.

L'addition d'un excès d'acide sulfurique permet de reculer la limite de sensibilité de la réaction et d'apprécier encore nettement 1 gr. d'acide nitrique par litre ; de plus, la teinte rose que produit l'addition de l'eau est spécifique.

L'acide azoteux en excès gêne la réaction ; il donne, dans les conditions ci-dessus indiquées, la teinte vert-bleu caractéristique de la nitroso-antipyrine ; cette coloration passe au jaune ou à l'orangé par addition d'acide sulfurique, et l'addition d'eau fait virer la couleur au jaune clair.

On peut néanmoins, dans un mélange contenant de l'acide nitreux et de l'acide nitrique, déceler ces deux corps avec le même réactif ; pour cela, on acidule 1 cc. de ce mélange avec 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique ; on fait bouillir ; après refroidissement, on ajoute 1/2 cc. de solution aqueuse d'antipyrine à 5 pour 100 ; on obtient une coloration vert-bleu ou vert-jaune, qui décèle le résidu d'acide azoteux non expulsé. Si l'on verse, en plus, 3 cc. d'acide sulfurique, le liquide devient orangé ; l'addition de 2 ou 3 volumes d'eau développe la teinte carmin. On peut ainsi déceler les nitrates en présence d'au moins vingt fois leur poids de nitrites.

Les chlorates, au contact de l'antipyrine et de l'acide sulfurique, donnent une coloration jaune foncé devenant jaune clair par

addition d'eau ; ils peuvent donc, comme les nitrites, masquer la réaction propre aux nitrates ; néanmoins, on peut caractériser les chlorates et les nitrates dans la même solution ; pour cela, on prend 1 cc. de liqueur ; on y ajoute 4 gouttes d'acide sulfurique et 2 gouttes de bisulfite de soude à 36-40° Baumé ; on fait bouillir ; après refroidissement, on ajoute 1/2 cc. de solution d'antipyrine à 5 pour 100 et 3 cc. d'acide sulfurique ; si la solution contient des nitrates, il se produit une coloration rouge carmin par addition d'eau.

Titrage du cacodylate de soude. — MM. IMBERT et ASTRUC (*Journal de pharm. et de chim.* du 1er novembre 1899).

— L'acide cacodylique $AsO \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$ se comporte comme un corps neutre à l'héliantine et monobasique à la phtaléine du phénol ; quant au cacodylate de soude, il est théoriquement neutre à la phénolphtaléine, et, si l'on ajoute à ce sel un acide monobasique, comme l'acide chlorhydrique, en quantité suffisante pour que le mélange devienne neutre à l'héliantine, il en faudra 1 molécule pour 1 molécule de sel.

Ces considérations ont conduit MM. Imbert et Astruc à instituer le procédé suivant pour le titrage du cacodylate de soude : on fait une solution décinormale de cacodylate de soude avec 1 gr. 60 de ce sel et 100 cc. d'eau distillée ; on prend 10 cc. de cette solution, qu'on neutralise à la phénolphtaléine en y ajoutant quantité suffisante d'une solution alcaline faible ; on additionne alors la liqueur de quelques gouttes d'héliantine ; puis l'on verse, à l'aide d'une burette, une solution décinormale d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique ; les premières gouttes d'acide font disparaître la couleur rose de la phénolphtaléine, qui est remplacée par la couleur que prend l'héliantine en milieu alcalin ; on continue l'affusion de la liqueur acide jusqu'à formation de la couleur rosée de l'héliantine en milieu acide. Du nombre de cc. de liqueur acide employée (n), on déduit la teneur pour 100 en cacodylate de soude au moyen de la formule suivante : $n \times 100$.

Les sels du commerce sont tous acides à la phénolphtaléine et contiennent de l'acide cacodylique libre ; pour trois échantillons essayés par MM. Imbert et Astruc, la teneur en cacodylate pur et sec a été de 92,90, 88 et 75.20 pour 100. Il convient de remarquer que cela n'a rien de surprenant, car il est probable que, lorsqu'on cherche à isoler le cacodylate de ses solutions, ce sel subit, sous l'influence de l'eau, une dissociation analogue à celle qui se produit avec les glycérophosphates dimétalliques, qui, tous, devraient être neutres à la phénolphtaléine, et qui sont presque tous légèrement acides.

Nouveau procédé de titrage de l'iodure de potassium. — M. E. VINCENT (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1er décembre 1899, p. 481). — Parmi les méthodes de titrage de l'iodure de potassium, on utilise, de préférence, le procédé Personne, le procédé Berthet ou le procédé Falières.

Le premier de ces procédés est basé sur le principe suivant : lorsqu'à une solution d'iodure de potassium on ajoute une solution de bichlorure de mercure, il y a formation d'iodure de mercure, qui se dissout dans l'excès d'iodure alcalin. Dès que la moitié de l'iodure est entrée en réaction, l'addition d'une goutte de la solution mercurielle donne naissance à un trouble de couleur rose qui est le terme de la réaction. Ce procédé a été modifié par M. Carles, qui a substitué à l'eau distillée, dans la préparation des liqueurs, l'alcool à 17°5, et par M. Lafay, qui, pour empêcher la dissociation de l'iodomercurate, a proposé d'additionner la liqueur de chlorhydrate d'ammoniaque en solution à 5 p. 100.

Le procédé Berthet est basé sur l'action des iodates sur les iodures en présence d'un acide. Ce procédé, très simple en pratique, puisqu'il consiste à verser une solution titrée d'iodate de soude pur dans l'iodure en présence de SO^4H^2, exige l'emploi d'iodate de soude pur, et le procédé devient inexact dans le cas, fréquent, où l'iodate renferme de l'iodure et dans celui où l'iodure à titrer contient de l'iodate.

Dans le procédé Falières, on déplace l'iode par le perchlorure de fer, et on dose l'iode mis en liberté.

Le procédé employé par M. Vincent consiste, comme celui de Berthet, à faire réagir l'acide iodique sur l'iodure ; la réaction est la suivante :

$$6IO^3H + 5KI = 5IO^3K + 3I^2 + 3H^2O$$

Il suffit donc de mettre, en présence d'une quantité fixe de l'iodure à essayer, une quantité d'acide iodique supérieure à celle qui est nécessaire pour produire la réaction et à doser par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

Mode opératoire. — Faire dissoudre 1 gr. d'iodure à essayer dans un litre d'eau. Faire dissoudre, d'autre part, 2 gr. d'acide iodique dans un litre d'eau. Mélanger 100 cc. de ces deux solutions. Mesurer 5 ou 10 cc. de solution titrée d'hyposulfite de soude (24 gr. 80, et 2 gr. de bicarbonate de potasse par litre). Enfin, verser goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, la liqueur iodée dans la solution d'hyposulfite, jusqu'à légère teinte jaune.

Dosage des albumoses et des peptones. — M. JEAN EFFRONT (*Bull. Soc. chimique* du 20 juillet 1899). — M. Effront a constaté que la solubilité des matières albuminoïdes dans l'alcool varie suivant que le milieu est neutre ou acide ; une solution acide de syntonine, d'albumose et de peptone n'est pas précipi-

table par l'alcool ; lorsque la solution est neutre, les albumoses sont précipitées par l'alcool et les peptones restent en solution.

En se basant sur ces observations, M. Effront a établi la méthode suivante pour l'analyse de la peptone brute, analyse qui consiste dans la détermination quantitative de la syntonine, des albumoses et des peptones : on prend 50 cc. d'une solution de peptone brute à 5 p. 100 ; on les neutralise à l'aide de la soude décinormale, et on laisse reposer pendant deux heures ; on filtre, pour séparer le précipité de syntonine ; on lave le filtre à l'eau, puis à l'alcool absolu ; on sèche à 100 degrés, et on prend le poids de la syntonine ; il est aussi nécessaire de faire une détermination du poids des cendres du précipité et de les retrancher du poids total, parce que le précipité contient souvent une proportion assez élevée de matières minérales.

Le liquide neutre, débarrassé de la syntonine, peut servir à la détermination de la peptone, mais, comme ce liquide est dilué par la soude décinormale et par des lavages successifs à l'eau et à l'alcool, il est préférable d'opérer sur un autre échantillon ; on prend 50 cc., de la solution de peptone brute, qu'on neutralise avec la soude normale ; on amène, avec de l'eau, au volume de 55 cc., et on filtre après un repos de deux heures ; on prend 44 cc. du filtratum, qui correspondent à 40 cc. du liquide primitif ; on ajoute 8 cc. d'acide chlorhydrique normal, puis 250 cc. d'alcool à 95° ; au liquide alcoolique resté clair on ajoute 8 cc. de de soude normale ; on agite et on laisse reposer ; il se forme un précipité qui adhère aux parois du vase, desquelles on le détache au moyen d'une baguette de verre ; au bout de deux heures, on recueille le précipité sur un filtre taré ; on le lave avec l'alcool à 75° et on le dessèche à 100 degrés , le poids de la substance sèche représente le poids des albumoses.

Le liquide alcoolique filtré est évaporé au bain-marie ; le résidu, desséché à 100 degrés, représente le poids de la peptone et des matières minérales ; pour obtenir le poids de la peptone, il suffit de soustraire du poids de ce résidu 0,468, qui représente la dose de chlorure de sodium contenu dans le produit analysé.

Lorsque la substance à analyser ne contient qu'une faible proportion de matières minérales, on arrive à des résultats satisfaisants en prenant simplement le poids des matières insolubles et des matières solubles. Dans le cas contraire, il est utile de corriger les résultats par un dosage de l'azote contenu dans les albumoses et la peptone séparées. Dans certains cas, il peut être avantageux de laisser le liquide alcoolique acide en repos pendant quelques heures, de manière à obtenir la précipitation des sels, qu'on élimine par filtration avant la neutralisation par la soude.

D'après M. Effront, cette méthode est expéditive et fournit des chiffres concordants avec des solutions de peptone brute contenant de 1 à 10 p. 100 de matières protéiques.

Dosage volumétrique des quinones dérivées du benzène. — M. A. VALEUR (*Comptes rendus* du 9 octobre 1899, p. 552). — L'auteur propose un procédé de dosage basé sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique et remplace celui-ci par un mélange équivalent de HCl et d'iodure de potassium.

La réaction s'effectue d'après l'équation :

$$C^6H^4O^2 + 2HCl + 2KI = C^6H^6O^2 + 2KCl + I^2$$

L'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite de soude.

On prélève une quantité de quinone pure et sèche, telle qu'elle mette en liberté 0 gr. 20 à 0 fr. 50 d'iode, et on la dissout dans un peu d'alcool. D'autre part, on mélange rapidement 20 cc. d'iodure de potassium à 10 p. 100 avec 20 cc. d'HCl dilué de moitié dans l'alcool à 95° ; on verse ce mélange dans la solution de quinone et on titre avec l'hyposulfite l'iode mis en liberté.

Il importe d'effectuer préalablement le mélange d'HCl et de l'iodure et non d'ajouter séparément ces produits à la quinone, car l'acide réagirait immédiatement sur la quinone et l'iodure déterminerait une oxydation partielle.

Ce procédé paraît applicable à la plupart des quinones vraies ; il est simple et rapide, tout en permettant d'opérer sur de faibles quantités de quinone.

Il peut être appliqué à la détermination de la solubilité des quinones dans divers solvants, données qu'il est difficile d'obtenir par d'autres procédés, à cause de la volatilité des quinones et de la difficulté de les sécher sans en perdre.

Il permet d'étudier la marche de l'oxydation de l'hydroquinone par un ferment oxydant, et enfin, il se prête au titrage des quinones engagées dans des combinaisons peu stables, telles que les phénoquinones et les quinhydrones.

G. S.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Emploi des persulfates alcalins en analyse. — M. H. BRUNNER (*Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, 1899, p. 202). — Dans des travaux antérieurs (1), l'auteur a montré qu'on obtient des résultats très satisfaisants, pour la détermination quantitative du carbone, de l'azote et des halogènes, en employant les persulfates. En effet, non seulement les acides gras, les acides des fruits, les sucres, les alcools, l'acide urique, la caféine, la théobromine (déterminations faites par MM. Lindt et Moppert), mais aussi la phénantrène et les alca-

(1) *Annales de chimie analytique, 1897*, pages 273 et 333.

loïdes suivants : la strychnine, la brucine, la morphine, la narcotine, la quinine, la pyridine, la quinoléine, etc., ont été complètement analysés dans son laboratoire par M. Oertel au moyen des persulfates alcalins. La précision de la méthode ne laisse rien à désirer. De même, les déterminations gravimétriques des halogènes, dans les acides trichloro-acétique, chlorocrotonique, bromobutyrique, bromopropionique, le camphre bromé, l'iodoforme, le bromoforme etc., faites par M. Reiss, ainsi que les déterminations volumétriques exécutées par M. Brandt, sont d'une grande exactitude.

Une autre application de la méthode a été faite pour le dosage des halogènes dans l'urine. M. Barzanesco, qui s'est chargé de cette étude, a brûlé l'urine avec une solution de persulfate de potassium en présence d'une quantité mesurée de nitrate d'argent et a titré ensuite l'excès de l'argent avec du sulfocyanure de potassium d'après la méthode de Volhard. Pour doser et séparer le brome et l'iode du chlore, on chauffe l'urine avec du persulfate de potassium ; on fait absorber le brome et l'iode par du tétrachlorure de carbone et on titre avec l'hyposulfite ou l'arsénite de sodium. L'auteur a fait construire, pour l'exécution de cette méthode, un appareil complètement en verre.

M. Brunner attire aussi l'attention sur le fait suivant :

On sait qu'il suffit d'ajouter une trace d'oxyde de cuivre au chlorate de potassium pour permettre un dégagement facile et régulier d'oxygène. On explique généralement l'action de l'oxyde de cuivre par des effets thermiques. Or, l'auteur s'est demandé s'il en était réellement ainsi ou s'il ne fallait pas en chercher la cause dans un effet catalytique, par exemple dans la formation intermédiaire de peroxyde de cuivre. Dans ce cas, une réaction semblable devrait se présenter avec les persulfates alcalins. L'expérience semble justifier cette hypothèse. En effet, il suffit d'ajouter à une solution de persulfate une trace d'oxyde de cuivre, ou quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 100 de cuivre métallique, pour obtenir dans l'eau une combustion vraiment surprenante ; ainsi, les acides gras ou leurs sels alcalins, par exemple l'acide acétique, l'acide propionique, etc., qui ne brûlent complètement qu'en ajoutant au persulfate de l'acide chromique ou du permanganate de potassium, réagissent avec une rapidité étonnante ; il en est de même de l'acide lactique, des alcools saturés et d'autres substances organiques. La réaction est souvent si vive que l'on peut à peine la maitriser. L'action du cuivre pourrait être analogue à celle qu'il exerce pour la préparation du chlore d'après le procédé de Deacon.

Dispositif pour éviter les absorptions. — M. F. PREGL

(*Zeits. f. analyt. Chemie*, mars 1899, p. 166). — Pour éviter les absorptions pendant les distillations, l'auteur a imaginé le dispositif représenté par la figure ci-contre.

Il faut faire en sorte que le petit tube plongeant dans le mercure fasse équilibre à une colonne d'eau d'environ cinq centimètres. La hauteur du mercure dans le petit tube devra être de 3 millimètres environ.

Dès que la pression intérieure diminue, une petite soupape, placée à la partie supérieure du réservoir à mercure, se soulève et livre passage à l'air extérieur. L'absorption n'étant plus à craindre, on peut supprimer la boule qui accompagne ordinairement le tube de l'appareil distillatoire, et l'appareil fonctionne sans qu'il soit besoin de le surveiller.

J. W.

Analyse du silicium. — H. BORNTRŒGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 350). — L'auteur recommande le mode opératoire suivant :

Dissoudre, dans une grande capsule en argent contenant 100 cc. d'eau, 10 gr. de potasse caustique ; chauffer légèrement et ajouter peu à peu au liquide alcalin 0 gr. 5 de silicium en fins copeaux ; celui-ci se dissout facilement avec dégagement d'hydrogène, et il reste finalement, comme résidu, de l'alumine (corindon), de l'oxyde de fer et du siliciure de fer. Filtrer après avoir étendu d'eau bouillante et laver le filtre à l'eau bouillante jusqu'à disparition complète de l'alcalinité ; dissoudre le résidu resté sur le filtre dans HCl chaud, évaporer à sec, reprendre par l'eau et HCl et filtrer pour enlever les traces de silice. Dans le liquide filtré, on précipite l'alumine et le fer par l'ammoniaque ; on les dose par les méthodes ordinaires, et on ramène par le calcul au poids du métal. On retranche de 100, et on a, par différence, le silicium.

L'auteur fait remarquer que le silicium, n'étant pas attaqué par les acides, est appelé à rendre de grands services en chimie analytique et dans l'industrie.

J. W.

Analyse des alliages à base d'étain, antimoine, arsenic, plomb et cuivre. — M. PROST (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, juillet 1899, p. 323). — Il est très intéressant de connaître la composition de certains alliages d'étain, de plomb, d'anti-

moine, d'arsenic et de cuivre employés fréquemment dans l'industrie ; mais la séparation analytique de ces métaux est des plus délicate. Les méthodes proposées jusqu'ici, pour l'analyse de ces alliages, sont peu nombreuses. Frésénius recommande le procédé suivant : 1° attaque par AzO^3H, qui transforme tout l'étain et à peu près tout l'antimoine en composés insolubles, en entraînant une partie du plomb, cuivre etc. ; 2° fusion sulfurante du résidu et séparation par la méthode de Rose des métaux du groupe arsenic ; 3° dosage des métaux du groupe cuivre dans la solution nitrique obtenue en premier lieu et dans le précipité de sulfures restant comme résidu lors de la reprise par l'eau du produit de la fusion sulfurante.

Pour les alliages riches en étain, la séparation des métaux du groupe arsenic devient très difficile, et l'antimoniate alcalin, pouvant retenir de l'étain, doit être soumis à une seconde fusion avec la soude.

Une partie de l'antimoine et de l'arsenic peut, en outre, passer en solution avec le groupe du cuivre.

L'auteur a cherché, pour l'analyse de ces alliages riches en étain, un mode opératoire suffisamment exact et d'exécution assez rapide pour pouvoir être utilisé dans les laboratoires industriels. Si, dans une solution oxalique acide et chaude d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de plomb et de cuivre, exempte d'acide minéral libre, et renfermant l'étain à l'état stannique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, l'antimoine, l'arsenic et le cuivre sont précipités à l'état de sulfures ; une partie du plomb se précipite, et l'étain reste en solution, grâce à la présence de l'acide oxalique.

Si, après filtration, on neutralise la liqueur oxalique par l'ammoniaque et qu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, pour transformer l'étain dissous en sulfo-sel, il se forme un léger précipité de sulfures contenant le plomb et quelques milligrammes de sulfure d'étain résistant à l'action dissolvante du sulfure alcalin. Dans la solution, on peut doser l'étain, soit par électrolyse, soit en le précipitant à l'état de sulfure par addition d'acide acétique.

L'auteur recommande d'opérer de la façon suivante pour l'analyse d'un alliage de ces cinq métaux. On traite, dans un matras de 500 cc. environ, 0 gr. 6 à 0 gr. 7 d'alliage par 10 cc. d'eau régale ; on chauffe légèrement, en évitant les projections dues à une attaque assez vive. La solution achevée, on chauffe au bain-marie pour achever la décomposition de AzO^3H en excès par HCl ; on ajoute 25 cc. d'eau ; on neutralise l'acide libre par la potasse et on ajoute 15 gr. d'acide oxalique en solution concentrée et chaude ; les hydrates précipités par la potasse se redissolvent et l'acidité du liquide est due à l'acide oxalique seul.

La solution est chauffée à 70-80 degrés et soumise à l'action de

l'hydrogène sulfuré pendant 1 heure, en maintenant la température. Le précipité de sulfures est recueilli sur un petit filtre ; après lavage, on introduit dans un petit gobelet le filtre et son contenu, que l'on traite par 10 cc. d'HCl concentré et 1 gr. de chlorate de potasse, d'abord à froid, puis en chauffant au bain-marie. On dilue avec un peu d'eau ; on filtre et on lave le résidu, formé de soufre et de pâte de papier, avec de l'eau acidulée par HCl. La solution, neutralisée par la potasse, est additionnée de 10 gr. d'acide oxalique, et on répète la précipitation par l'hydrogène sulfuré, pour avoir un précipité complètement exempt d'étain.

Les filtrats, séparés des précipités obtenus par l'hydrogène sulfuré, sont réunis ; ils contiennent tout l'étain et une partie du plomb. Désignons, pour éviter toute confusion, l'ensemble de ces filtrats par F, et le précipité des sulfures d'arsenic, d'antimoine, de cuivre et de plomb par P.

Traitement du précipité P. — On fait passer dans un gobelet le précipité à l'aide du jet de la pissette ; on ajoute de 10 à 15 cc. de sulfure de sodium à 10 p. 100, et on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution des sulfures d'arsenic et d'antimoine. On filtre sur le même filtre, afin de dissoudre les traces de sulfures qui y adhèrent, et on a, d'une part, un résidu insoluble de sulfures de cuivre et de plomb, et, d'autre part, une solution de sulfo-sels d'arsenic et d'antimoine.

On reprécipite, par addition d'acide, l'arsenic et l'antimoine à l'état de sulfures, qu'on redissout dans très peu de HCl ; dans cette solution, on précipite l'arsenic à l'état d'arseniate ammoniaco-magnésien. Dans le filtrat de l'arseniate, débarrassé par ébullition de l'ammoniaque, et acidulé par HCl, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure Sb^2S^5 ; après dépôt, on décante le liquide surnageant, et on redissout le précipité par HCl, afin d'avoir du chlorure antimonieux, qu'on traite par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure Sb^2S^5 formé est dosé par la méthode habituelle. Les sulfures de cuivre et de plomb sont traités par AzO^3H dilué et leur solution S est mise provisoirement en réserve.

Traitement de la solution F. — Cette solution est neutralisée par l'ammoniaque et additionnée de 50 cc. de sulfhydrate d'ammoniaque ($D = 0{,}971$) ; l'étain passe à l'état de sulfo-sel et il se produit un léger précipité noir de sulfure contenant tout le plomb et quelques milligr. d'étain. Après repos de 24 heures, on décante le liquide dans un ballon jaugé de 1 litre ; on recueille le précipité et on le lave ; le filtre est imprégné de quelques gouttes de nitrate d'ammoniaque et séché. On l'incinère, et on fond le résidu avec une petite quantité de carbonate de soude et de soufre. On reprend par l'eau, et on réunit le tout au contenu du ballon, puis on complète le volume à 1 litre.

Le sulfure de plomb est traité par AzO^3H, et sa solution est

réunie à la solution S, qui contient la majeure partie du plomb et du cuivre. On dose le plomb à l'état de sulfate et le cuivre par électrolyse ou sous forme de sulfure.

On peut doser l'étain sur une partie de la solution sulfo-alcaline 1° en le précipitant par l'acide acétique en excès, chauffant et lavant le précipité de sulfure d'étain avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque à 1 p. 100 et transformant après dessiccation le sulfure en oxyde par grillage.

2° On peut doser par électrolyse, en opérant avec un courant de faible intensité, en ayant soin que la quantité d'étain ne dépasse pas 0 gr. 25 par décimètre carré de cathode. On laisse agir le courant de 7 à 8 heures ; on lave la cathode à l'eau distillée, et, après traitement à l'alcool et l'éther, on la dessèche à basse température et on la pèse. On s'assure que tout l'étain est précipité, en additionnant le liquide de quelques cc. de sulfure ammonique, y introduisant une nouvelle cathode et faisant passer le courant pendant 1 heure.

Cette méthode permet de faire, avec une exactitude très suffisante pour les besoins industriels, l'analyse des alliages à base d'étain et dont les constituants sont difficiles à doser, même lorsqu'on n'a pas à les séparer les uns des autres.

G. S.

Recherche de l'étain. — M. NOAILLON (*Bulletin de l'Ass. belge des chimistes*, novembre 1899). — Les difficultés qu'on éprouve dans la constatation de la présence de petites quantités d'étain au moyen du chlorure mercurique proviennent de l'altérabilité du chlorure stanneux. M. Noaillon obvie à cet inconvénient en procédant de la manière suivante : la solution chlorhydrique de la substance analysée est traitée par un excès de zinc pur, qui précipite notamment le plomb, le cuivre, l'antimoine et l'étain ; après avoir séparé, par décantation, les métaux isolés, on les soumet à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, aussi longtemps qu'on observe un dégagement gazeux ; on introduit alors le chlorure mercurique, qui, en présence de l'étain, même dans la proportion de 1/1000, donne lieu à la réaction connue, qui se manifeste très nettement.

Pour rendre l'essai quantitatif par colorimétrie, on opère par comparaison avec une liqueur titrée d'étain ; on peut aussi obtenir des titres de comparaison permanents avec le sulfate de baryte précipité, qui peut se maintenir suffisamment en suspension en ajoutant de la glycérine au liquide. L'opacité de ces titres est réglée une fois pour toutes par tâtonnement, en comparant avec des poids connus d'étain.

Modification de la méthode de Pierce pour le do-

sage de l'arsenic dans les minerais. — M. J. F. BENNET (*Journal of american chemical Society*, 1899, p. 431). — L'auteur a perfectionné la méthode de Pierce, qui est basée, comme on le sait, sur la précipitation de l'arsenic à l'état d'arseniate d'argent, et il recommande d'opérer comme suit :

0 gr. 5 du minerai, finement pulvérisé, est mélangé, dans un grand creuset de porcelaine, avec cinq à six fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse.

Le creuset ouvert est chauffé graduellement jusqu'à complète fusion et maintenu dans cet état pendant quelques minutes ; après refroidissement, on traite le produit de l'attaque par l'eau chaude, et on filtre pour séparer la partie insoluble. L'arsenic se trouve dans le liquide filtré à l'état d'arséniate. On acidifie légèrement ce filtrat avec l'acide acétique ; on couvre le récipient et on fait bouillir pendant quelques instants pour éliminer l'acide carbonique. On laisse refroidir, puis on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une solution de phtaléine du phénol, puis, goutte à goutte, une solution de soude caustique, jusqu'à réaction alcaline à l'indicateur ; si la coloration rouge de celui-ci était trop intense, on pourrait, pour l'atténuer, ajouter une ou deux gouttes d'acide acétique.

Cette solution, ainsi neutralisée, est additionnée d'une solution neutre de nitrate d'argent ; on agite vigoureusement pour réunir le précipité argentique ; on attend qu'il se rassemble au fond du vase, et, comme il est très lourd, on peut le laver une ou deux fois par décantation ; puis on le place sur un filtre et on le lave aussi soigneusement que possible. L'entonnoir est placé ensuite sur le vase où l'on a opéré la précipitation ; on traite son contenu par AzO^3H, qui dissout l'arséniate d'argent ; on lave le filtre deux ou trois fois à l'eau froide et le filtratum est titré avec une solution de sulfocyanure de potassium d'après la méthode de Volhard ; on pourrait aussi déterminer l'argent contenu dans le précipité par une méthode gravimétrique, coupellation ou autre. Cette méthode donne de bons résultats, même en présence des chlorures. H. C.

Dosage volumétrique du bismuth. — M. REICHARD (*Zeits. f. analyt. Chemie* 1899, 38, 100). — On dissout dans un acide une quantité déterminée de la combinaison de bismuth à essayer, et on y ajoute un excès d'alcali ; on y fait passer un courant de chlore ; on chauffe le précipité, jusqu'à ce qu'il prenne une couleur rouge très foncé ; l'acide bismuthique est ensuite séparé par décantation ; on verse dessus une quantité suffisante d'une solution de titre connu d'acide arsénieux dans la soude, et on chauffe jusqu'à ce que l'acide bismuthique rouge soit complè-

tement transformé en hydrate d'oxyde blanc Bi^2O^3, 3 (H^2O). La réduction terminée, on acidifie par SO^4H^2 ; on sépare par filtration à chaud le résidu pulvérulent blanc qui se forme ; on titre ensuite dans le filtratum l'excès d'acide arsénieux au moyen du permanganate de potasse.

C. F.

Application de l'eau oxygénée dans l'analyse quantitative de quelques composés. — M. P. H. WALKER (*Journal of amer. chem. Soc.*, 1898, p. 513). — *Séparation du titane d'avec le fer.* — La solution légèrement acide et froide du mélange des sulfates, occupant un volume d'environ 150 cc., est mélangée avec 100 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes. On verse très lentement dans ce mélange une solution composée de : eau oxygénée, 100 cc. et ammoniaque concentrée, 30 cc. ; on agite continuellement. L'oxyde ferrique se précipite ; on le filtre et on lave avec une solution diluée d'ammoniaque, contenant une petite quantité d'eau oxygénée. Le précipité est redissous sur le filtre par un mélange d'HCl et d'eau oxygénée ; la solution obtenue est reprécipitée comme précédemment ; on recommence une troisième fois la même opération ; après quoi l'hydrate ferrique peut être dissous et le fer déterminé de la manière habituelle.

Les filtrats contiennent le titane ; on les fait bouillir, et l'hydrate d'oxyde de titane $Ti(OH)^4$, qui se précipite, est filtré et lavé avec une solution chaude de nitrate d'ammoniaque, séché, calciné et pesé à l'état de TiO^2.

Un mélange contenant de l'acide titanique, fondu avec du bisulfate de potasse, additionné d'alun de fer ammoniacial, a donné les résultats suivants par la méthode précédente :

	gr.
Acide titanique trouvé après une première séparation...	0,0872
Acide titanique trouvé après une seconde séparation ...	0,0104
Acide titanique trouvé après une troisième séparation..	0,0041
TiO^2 total trouvé........................	0,1017
TiO^2 employé........................	0,1016

Séparation de l'uranium d'avec le fer. — La solution légèrement acide du mélange des sels est mélangée avec 50 cc. d'eau oxygénée et versée lentement, en agitant constamment, dans une solution de 5 gr. de soude caustique dans 50 cc. d'eau, additionnée de 50 cc. d'eau oxygénée. Le liquide obtenu est amené au volume de 400 cc. avec de l'eau chaude, et l'oxyde de fer est filtré et lavé. Le filtrat (celui-ci contient tout l'uranium) est acidifié par HCl, évaporé à sec, au bain-marie, dans une capsule ; le résidu, chauffé pendant une heure à 110 degrés, pour séparer la silice, est dissous dans HCl, filtré, et l'uranium est précipité par

l'ammoniaque ; on lave sur le filtre avec une solution étendue d'ammoniaque contenant du nitrate d'ammoniaque ; on sèche ; on calcine et on pèse U^3O^8.

Dans une solution contenant environ poids égaux de Ti^2O^3 et U^3O^8, les résultats suivants ont été obtenus :

	U^3O^8 employé	U^3O^8 trouvé	Différence
	—	—	—
(*a*)	0,1129	0,1124	— 0,0005
(*b*)	0,1056	0,1064	+ 0,0008

Séparation du zirconium d'avec l'uranium. — La solution contenant le mélange des deux sels à l'état de sulfate est mélangée avec 50 cc. d'eau oxygénée et versée dans une solution contenant 5 gr. de soude caustique pour 50 cc. d'eau et 50 cc. d'eau oxygénée. Aucun précipité ne se forme en premier lieu, mais, en chauffant la solution au bain-marie pendant trente minutes environ, l'oxyde de zirconium se dépose sous forme d'un précipité très lourd. Celui-ci est réuni sur un filtre, lavé et dissous dans un mélange d'HCl et d'eau oxygénée. La solution est portée à l'ébullition ; l'oxyde de zirconium est précipité par l'ammoniaque, lavé avec une solution de nitrate d'ammoniaque, séché, calciné et pesé comme ZrO^2.

Oxyde de zirconium employé	Oxyde de zirconium trouvé	Différence
—	—	—
0,2150	0,2158	+ 0,0008

H. C.

Modification à la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote. — M. SISLEY (*Pharm. Centralhalle*, 1899, p. 524.) — Pour le dosage de l'azote dans la soie, le bois, le cuir, etc., l'auteur recommande de chauffer 1 ou 2 gr. de la matière dans le ballon de Kjeldahl avec 20 cc. de SO^4H^2 pur, 10 gr. de sulfate de potasse cristallisé et 2 gr. de sulfate de cuivre desséché. La matière organique doit être détruite en vingt ou trente minutes, et le liquide est alors coloré en bleu clair.

C. F.

Analyse de la dynamite. — M. F. W. SMITH (*Journal of the american chemical Society*, 1899, p. 425). — I. — Supposons qu'il s'agisse d'examiner une dynamite qui contient : nitroglycérine, nitrate de soude, sciure de bois, carbonate basique de magnésie et *Kieselguhr* (1). La méthode suivante est à recommander comme donnant de bons résultats : on pèse 10 gr. du composé dans un verre de montre, que l'on place dans un dessiccateur sur SO^4H^2 ; on laisse ainsi pendant cinq jours ; la perte de poids, au bout de ce temps, indique l'humidité.

(1) Variété de tripoli.

Un même poids que le précédent est placé dans un creuset de Gooch et traité par l'éther pur, pour enlever la nitroglycérine ; le résidu insoluble dans ce véhicule est séché à 80 degrés pendant deux ou trois heures, puis pesé ; la perte constatée, diminuée de l'humidité, représente la nitroglycérine. Lorsque la dynamite est simplement constituée par du Kieselguhr et de la nitroglycérine, l'extraction de cette dernière au creuset de Gooch est très difficile, et il vaut mieux traiter l'échantillon, dans une petite fiole, avec de l'éther, en agitant quelques instants, laissant déposer, décantant, ajoutant de nouveau de l'éther et continuant cette manœuvre un certain nombre de fois.

Après l'extraction de la nitroglycérine, le nitre est enlevé par l'eau froide, puis on élimine celle-ci, après les derniers lavages, avec de l'acétone, dans le but de dessécher le résidu à basse température, pour le cas où il se trouverait de l'amidon ; la perte de poids indique le nitrate de soude ; il est rare que l'on emploie le nitrate de potasse.

Le résidu du traitement à l'eau est calciné, et le carbone complètement brûlé. La perte est constituée par la sciure de bois, l'amidon, la farine, le son, etc.. L'auteur n'a trouvé aucune méthode pratique pour la séparation de ces dernières substances ; seule la réaction de l'iodure d'amidon lui a indiqué la présence, soit de l'amidon, soit de la farine.

Si aucune terre absorbante n'a été employée, le résidu de la calcination n'est d'environ que le dixième du poids de l'échantillon soumis à l'analyse ; si, au contraire, le résidu est assez élevé, on doit le traiter par HCl, puis, après lavage, incinérer et peser le résidu ; la perte est due à la magnésie, qui provient de la décomposition du carbonate basique lors de la première incinération ; en multipliant cette perte par 2, on a, à très peu de chose près, la quantité de ce composé, qui, pratiquement, perd la moitié de son poids à la calcination.

Dans la solution chlorhydrique, on doit rechercher la chaux et le fer ; ce dernier provient du Kieselguhr.

Le résidu de l'attaque par HCl doit être examiné au microscope, qui permettra de caractériser le Kieselguhr, le mica et quelquefois un peu de rouge vénitien qui a servi à colorer la poudre.

Voici l'analyse d'une dynamite faite d'après cette méthode :

Humidité.	1.3
Nitroglycérine	39.6
Nitrate de soude	46.8
Sciure de bois	9.5
Carbonate basique de magnésie . . .	1.8
Kieselguhr	1.0
	100.0

Le nitromètre de Lunge peut être employé avec avantage pour

le dosage de l'azote contenu dans la dynamite ; on prend, pour cela, 0 gr. 5 du produit, et on le place dans un petit vase avec environ 10 cc. de SO^4H^2 concentré et très pur ; on laisse en contact pendant douze à dix-huit heures, après quoi on introduit le liquide dans le nitromètre, et on opère de la façon habituelle.

II. *Gélatine-dynamite.* — Les gélatine-dynamites sont plus difficiles à analyser, Le tableau suivant montre la composition habituelle d'un semblable produit :

Humidité.	0,4
Nitroglycérine	33,7
Soufre	1,9
Résine	7,0
Nitrate de soude	54,0
Coton-poudre	1,1
Sciure de bois	1,9

Pour l'humidité, on opère comme il a été indiqué dans le premier cas.

On traite un poids donné de la poudre dans un appareil de Soxhlet (la poudre est placée dans une cartouche en papier à filtrer) au moyen du chloroforme ; la perte de poids indique la nitroglycérine, le soufre et la résine. Quelquefois, il arrive que la poudre se liquéfie au contact du chloroforme chaud; dans ce cas, on la traite dans un becher avec du chloroforme froid, jusqu'à élimination complète de la nitroglycérine.

Après l'extraction au chloroforme, le résidu est traité par l'eau froide, pour enlever le nitrate de soude ; on sèche et on pèse le résidu, puis on traite par l'acétone, pour enlever le coton-poudre ; le résidu, après ce traitement, est constitué par de la sciure de bois ou une terre absorbante quelconque ; on analyse ce résidu comme il a été indiqué en premier lieu.

La solution chloroformique est évaporée jusqu'à complète élimination du dissolvant, puis le résidu est traité par l'acide acétique cristallisable. Le soufre insoluble est lavé dans un creuset de Gooch avec une petite quantité d'alcool concentré, pour enlever la résine.

La nitroglycérine est déterminée sur une autre portion de poudre; 1 gr. de celle-ci est traité dans une fiole par l'éther ; on agite plusieurs fois ; on décante sur un filtre et on prolonge les additions successives d'éther le plus longtemps possible. La solution éthérée est évaporée spontanément dans une capsule en verre placée dans un endroit frais ; celle-ci est recouverte d'un papier. Après douze heures, l'évaporation est complète et le résidu de nitroglycérine est redissous dans l'acide acétique cristallisable, puis introduit dans le nitromètre de Lunge.

La résine est déterminée par différence, et on la caractérise par son odeur. H. C.

Recherche des huiles de coton et de sésame dans les matières grasses : huiles, beurre, saindoux. — M. WAUTERS (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, octobre 1899, p. 404). — Pour la recherche de l'huile de coton dans les matières grasses, on emploie généralement le réactif de Becchi, qui consiste en une solution faible de nitrate d'argent dans l'alcool et l'éther, légèrement acidulée par AzO^3H.

D'autres auteurs ont modifié la composition de ce réactif, et certains ont constaté que des huiles d'olive pures donnent une réaction pouvant faire supposer la présence d'huile de coton.

Milliau a proposé d'effectuer la réaction sur les acides gras fixes, et cette méthode est employée couramment.

En 1897, Halphen (1) a fait connaître une nouvelle réaction caractéristique de l'huile de coton : les sels de zinc des acides gras liquides de l'huile de coton, mis en solution dans le sulfure de carbone, donnent, après évaporation du dissolvant, un résidu de sels de zinc colorés en rouge. L'auteur constata plus tard que l'oxyde de zinc ne joue aucun rôle et que le sulfure de carbone seul suffit à déterminer la réaction. La chaleur la favorise, et elle est activée par l'addition d'un liquide capable de dissoudre à la fois l'huile et le sulfure de carbone.

L'essai se pratique de la façon suivante : on introduit dans un tube à essai volumes égaux d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 pour 100 de soufre. On chauffe pendant 10 minutes au bain d'eau salée bouillante, et on observe la coloration. S'il s'est produit du rouge ou de l'orangé, c'est qu'il y a de l'huile de coton ; dans le cas contraire, on ajoute encore du sulfure de carbone, on chauffe de nouveau et on observe la teinte. L'huile de coton seule vire au rouge par ce traitement.

M. Wauters a essayé cette réaction sur différentes matières grasses : huiles, saindoux, beurres, etc., et il a constaté qu'elle donne de très bons résultats, tout en étant d'une grande sensibilité.

L'ensemble de ses recherches sur la valeur de cette réaction et sur la manière de l'employer pour arriver à de bons résultats peut se résumer ainsi :

Le réactif Halphen doit être préféré au réactif Becchi pour la recherche de l'huile de coton dans les matières grasses ; il ne donne aucune coloration rouge ou rose avec les autres huiles, le beurre, le saindoux, etc..

Il est très sensible, car il permet de déceler 1/4 p. 100 d'huile de coton dans les mélanges, les vieilles huiles de coton donnant encore la réaction.

Cette réaction est plus nette et plus sensible lorsqu'on chauffe à 50 degrés la matière grasse, avec du noir animal pur et lavé,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 9.

pour la décolorer. Le beurre, même coloré artificiellement, et la margarine sont complètement décolorés par ce traitement, et il est possible d'apprécier, par comparaison, la quantité d'huile de coton ajoutée.

Les acides gras, sèchés à 100 degrés, ne donnent plus la réaction, mais lorsqu'ils ne sont pas sèchés, elle a lieu et paraît même plus intense qu'avec la matière grasse elle-même.

Le beurre provenant de vaches dans l'alimentation desquelles entre le tourteau de côton donne la réaction ; mais l'intensité de celle-ci ne paraît pas dépasser celle produite par un corps gras contenant 1 p. 100 d'huile. Ce mode d'alimentation des vaches ne paraît pas avoir d'influence sur la composition du beurre au point de vue des constantes physiques et chimiques.

La décoloration par le noir animal n'enlève pas à l'huile de sésame son principe actif : sa recherche par HCl et un peu de furfurol peut donc se faire directement après décoloration, et il est ainsi possible de déceler 1/4 p. 100 d'huile de sésame dans le beurre et dans la margarine.

G. S.

Recherche et dosage de l'acide citrique dans les vins. — M. R. KUNZ (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1899, 9, p. 692). — Des échantillons de produits destinés à falsifier des vins naturels servirent de point de départ dans la recherche de l'acide citrique dans les vins. Ces préparations contenaient de fortes proportions d'acide citrique.

Pour faire un essai qualitatif préliminaire, l'auteur recommande la méthode de Denigès (1). On mélange 10 cc. de vin avec 1 gr. de bioxyde de plomb, 2 cc. d'une solution mercurique contenant 5 gr. d'oxyde de mercure, 20 cc. de SO^4H^2 concentré et 20 cc. d'eau. On agite et on filtre ; on ajoute goutte à goutte au liquide filtré une solution de permanganate à 2 p. 100 ; on chauffe légèrement et on s'arrête quand la coloration rose persiste. Dans ces conditions, les vins normaux ne donnent qu'un faible trouble, tandis que ceux qui renferment de l'acide citrique produisent un trouble considérable. Toutefois, il ne faudrait pas trop se hâter dans ses conclusions. Afin d'opérer en toute sécurité, on fera bien d'employer la méthode suivante :

On mélange 50 cc. de vin avec 5 cc. d'acétate de plomb à 20 p. 100 ; on filtre à la trompe ; on lave le précipité ; puis on le mélange avec 5 cc. d'eau et on enlève le plomb avec 3 cc. d'une solution à 20 p. 100 de sulfure de sodium pur ; on clarifie le liquide par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique. On sépare le sulfure de plomb par filtration, et on évapore le liquide

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1898*, p. 164.

clair au bain-marie. On verse le résidu avec le moins d'eau possible dans un petit becherglass ; on y ajoute le double de son volume de chlorure d'ammonium, et on précipite l'acide tartrique par le chlorure de calcium ; on agite vivement, en frottant les parois du vase avec une baguette de verre et on laisse reposer pendant une nuit. Le grand excès de chlorure d'ammonium empêche la précipitation de l'acide citrique. On filtre et l'on fait bouillir un certain temps la solution filtrée. L'acide citrique se précipite alors à l'état de citrate de chaux. On examine les cristaux au microscope. Le citrate de chaux forme des cristaux isolés ayant l'aspect de pierres à aiguiser. Les agglomérations de cristaux, vus de côté, ont l'aspect de fourches ou de petites étoiles à nombreux rayons.

Le tartrate de chaux forme des prismes isolés du système rhombique.

La falsification du vin par l'acide citrique se rencontre assez fréquemment, car l'auteur en a trouvé dans 13 échantillons, sur 25 qu'il a examinés. J. W.

Sur les réactions du bois, dites de la lignine. — M. CZAPEK (*Bull. Soc. chim.*, 5 juill. 1899, p. 685, d'après *Zeit. phys. Ch.* t. 27, p. 141-166). — Après avoir cité les nombreuses réactions colorées que toutes les membranes cellulaires lignifiées donnent avec les phénols ou avec les amines aromatiques, l'auteur montre que des corps aromatiques à fonctions très diverses donnent ces réactions, qui ne peuvent donc pas être considérées comme indiquant un groupement spécial. En chauffant divers bois réduits en poudre avec de l'eau et un poids égal de chlorure stanneux, on enlève à la masse, par des extractions répétées au benzène, une substance cristalline. Cette substance, l'*kadromal*, que l'auteur considère comme une aldéhyde aromatique, donne une réaction colorée très intense avec la phloroglucine. Elle existe dans le bois en petite partie à l'état libre et en grande partie sous forme d'une combinaison avec la cellulose.

G. S.

Réactions d'identité du salophène et de l'héroïne. — M. GOLDMANN (*Berichte des deut. pharm. Gesellschaft*, 1899, p. 138). — Lorsqu'on fait bouillir du salophène avec une lessive de soude à 2 p. 100, il se produit, sous l'action de l'oxygène de l'air, une coloration bleue. Si l'on superpose à la liqueur une couche de vaseline fondue, la coloration ne se produit plus.

Pour distinguer l'héroïne de la morphine et de la codéine, on utilise ce fait que, par ébullition avec SO^4H^2 étendu, l'acide acétique contenu dans la première est mis en liberté et donne, en ajoutant préalablement de l'alcool, une odeur facilement reconnaissable d'éther acétique. C. F.

Analyse des mélanges d'eau et d'alcool. — M. CURTIS (*Bull. Soc. chim.*, 5 juillet 1899, p. 686, d'après *Phys. Chem.* t. 2, p. 371). — L'auteur effectue l'analyse de ces mélanges en utilisant la propriété qu'a le toluène de s'y dissoudre en proportion d'autant plus forte qu'ils renferment plus d'alcool.

On prend 10 cc. du mélange ; on y ajoute 1 cc. d'eau et on refroidit à zéro ; on ajoute ensuite le toluène, jusqu'à ce que le liquide devienne trouble par agitation.

La teneur en alcool du mélange est donnée par le tableau suivant :

Acool p. 100 .	86	88	90	92	94	96	98	100
Toluène en cc.	3,58	4,25	6,20	6,55	8,70	12,90	19,40	28,0

L'alcool absolu employé pour cette graduation a été obtenu par distillation avec reflux prolongé sur la chaux et séjour de 12 heures sur le sulfate de cuivre anhydre.

Cette méthode donne 99°,4 pour titre réel de l'alcool absolu du commerce et 94°9 pour l'alcool à 95° du commerce ; après rectification sur la chaux, le titre s'élève à 99°6.

G. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les sucres et leurs principaux dérivés, par L. MAQUENNE, professeur au Muséum d'histoire naturelle. 1 vol. in-8° de 1.032 pages, (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). — Prix du vol. cartonné à l'anglaise, 16 fr. — L'étude des sucres constitue l'un des chapitres les plus récents et les plus séduisants de la chimie moderne. Les travaux de Fischer, qui ont démontré la véritable constitution des sucres, ont provoqué et orienté un grand nombre de recherches et rendu possible l'interprétation rationnelle de la masse considérable de faits accumulés depuis de longues années.

Nous ne possédions aucun ouvrage complet sur cette question ; aussi est-ce avec plaisir que nous avons vu paraître le livre de M. le professeur Maquenne, sur les *Sucres et leurs dérivés*, dans lequel se trouve présenté pour la première fois, suivant un plan théorique unique, l'ensemble des connaissances acquises sur les matières sucrées.

Son importance, tant théorique que pratique, ne peut échapper, étant donnée l'autorité de l'auteur, dont les travaux ont contribué à élever l'édifice.

La première partie de cet ouvrage est consacrée à l'exposition théorique générale. En peu de pages, le lecteur est fixé sur la classification très simple et saisit l'enchaînement que présente la constitution de ces multiples matières.

L'auteur emploie de préférence la nomenclature habituelle, due en partie à Fischer, comme étant plus avantageuse ; il n'a recours à celle de Genève que pour caractériser les individus. Il a été amené à figurer la

position des oxhydryles par un numéro d'ordre présenté sous une forme fractionnaire qui, parlante et extrêmement simple, sera certainement adoptée. Cette notation très explicite permet de voir immédiatement si un sucre est actif.

M. Maquenne écarte de suite l'expression hydrate de carbone, comme trop générale et trop exclusive à la fois, en appelant sucres tous les corps qui possèdent plusieurs fonctions alcooliques, associées ou non à une fonction d'aldéhyde ou d'acétone ou d'éther oxyde. D'où les trois groupes : *alcools polyatomiques*, de l'érythrite à la glucononite et aux polyalcools cycliques, comme l'inosite ; *sucres réducteurs*, du glycérose au mannononose ; *sucres hydrolysables*, de l'isomaltose aux polyoses complexes, gommes, cellulose, dextrines, amidon, etc.

Un second chapitre, sur la synthèse des sucres, vient justifier et compléter le premier. Cette étude, très délicate, est remarquablement facilitée par une série de tableaux schématiques, qui résument la série des transformations, montrent la voie, souvent sinueuse, qu'il a fallu suivre pour réaliser la synthèse d'un grand nombre de sucres connus, et même celle de sucres inconnus jusqu'alors.

Cette première partie se termine par une série de tableaux qui fixent les idées, en donnant la formule stéréochimique des sucres, depuis la glycérose jusqu'au mannononose, avec le nom de l'acide monobasique de l'alcool et de l'acide bibasique correspondants.

Les trois parties suivantes, les plus volumineuses de l'ouvrage, ne sont que la monographie complète des nombreux corps prévus. Des généralités, qui complètent ce qui a été dit au premier chapitre, et sont ainsi mieux à leur place, précèdent l'étude de chaque groupe. Dans chacun d'eux, l'ordre adopté est celui du nombre des carbones, après quoi l'ordre alphabétique est suivi.

Les analystes trouveront avec plaisir dans ces monographies les méthodes, soigneusement décrites, qui permettent d'identifier et parfois de doser chacune de ces nombreuses matières sucrées, ainsi que les constantes physiques auxquelles ils peuvent se fier.

L'auteur a ajouté deux autres parties complémentaires : l'une qui comprend l'étude de tous les acides dérivés des sucres, et l'autre, celle de ces composés divers, osones, saccharines, osamines, qui ne rentrent pas dans le cadre précédent.

Les indications bibliographiques, si importantes pour les recherches, sont excessivement complètes. Elles ont dû demander de longues années de travail à l'auteur, car elles ne visent pas moins de 30 périodiques étrangers et francais, la plupart depuis leur création.

Pour finir, disons que cet important ouvrage est écrit dans une langue concise, dont la clarté constitue la véritable élégance.

X. R.

Lois générales de la chimie, par G. Chesneau, ingénieur en chef des mines. — 1 vol. de 251 pages, avec 37 fig. (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des St-Pères). Prix : 7 fr. 50. — M. Chesneau donne, dans ce volume, l'introduction du cours de chimie qu'il professe à l'Ecole des Mines. Ce cours ne comportant qu'une année d'études, l'auteur a dû condenser dans un nombre restreint de leçons les notions d'ensemble coordonnant les propriétés chimiques des corps et permettant de les rattacher aux lois générales de la physique, comme l'ont montré H. Sainte-Claire

Deville et, après lui, Debray, H. Le Chatelier, G. Lemoine, etc., en France; Horstmann, Gibbs, Van t'Hoff, etc., à l'étranger.

Cet ouvrage comprend trois parties.

Après avoir rappelé dans l'introduction (ch. I) les propriétés physiques des corps les plus souvent invoquées en chimie, et classé les phénomènes chimiques en réactions complètes non réversibles et en réactions limitées par la réaction inverse, ou réversibles, comparables aux changements d'état physique, l'auteur expose, dans la première partie (chapitre II et III), les lois des réactions, indépendamment des causes qui les produisent, c'est-à-dire les lois concernant les poids des corps entrant en combinaison ou *lois chimiqnes des masses*, puis les systèmes de notation qui en dérivent : système des poids équivalents et système des poids atomiques (ce dernier employé dans le courant de l'ouvrage). Il examine ensuite les hypothèses servant de base à la théorie atomique, expose le principe des formules de constitution et termine cette partie en passant en revue les principaux essais de classification des éléments depuis Lavoisier jusqu'à Mendéleeff.

La seconde partie, la plus étendue (ch. IV à X), comprend l'étude des circonstances provoquant les réactions et des phénomènes qui les suivent, c'est-à-dire l'exposé des *lois chimiques de l'énergie*. Après avoir montré l'importance des dégagements de chaleur accompagnant les réactions, l'auteur étudie les méthodes calorimétriques usitées en France, indique comment se déduisent de la thermodynamique les principes de thermochimie énoncés par M. Berthelot, et quelle est, avec la notion de l'entropie, l'expression exacte du principe du travail maximum applicable aux réactions complètes irréversibles. Il expose ensuite les données des études faites tant en France qu'à l'étranger sur les réactions réversibles, dissociations simples ou équilibres chimiques, montre que ces réactions satisfont à un principe général connu sous le nom de « loi du déplacement de l'équilibre », et termine par l'exposé de leurs lois numériques, tirées des principes de la thermodynamique, d'après les travaux de H. Le Châtelier, Van t'Hoff, etc..

Enfin, dans la troisième partie (ch. XI et XII), l'auteur passe en revue les procédés utilisés pour surmonter les résistances passives s'opposant aux transformations chimiques réalisables (procédés dont la théorie est encore à découvrir pour la plupart), c'est-à-dire l'emploi dans les réactions des différents modes de l'énergie : chaleur, lumière, électricité, etc., ainsi que l'action des ferments en chimie organique.

Des renvois aux mémoires originaux les plus importants, avec indications bibliographiques précises, permettront au lecteur de compléter au besoin les notions qu'il puisera dans cet ouvrage.

Cet ouvrage donne un aperçu, aussi complet que possible sous une forme abrégée, des rapports qui existent entre la chimie et les autres sciences expérimentales.

Equilibre des systèmes chimiques, par Willard Gibbs, professeur au collège Yale, à Newhaven, traduit par H. Le Chatelier, ingénieur en chef des mines, professeur au collège de France. — 1 vol. de 211 pages de la Bibliothèque de la Revue générale des sciences (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. relié : 5 francs. — Le professeur Gibbs a, par l'emploi systématique des méthodes thermodynamiques, créé une branche nouvelle de la science chimique, dont l'impor-

tance, tous les jours croissante, devient aujourd'hui comparable à celle de la chimie pondérale crée par Lavoisier.

La découverte par H. Sainte-Claire-Deville de la dissociation ou de la *réversibilité des phénomènes chimiques* n'avait pas, tout d'abord, été appréciée à sa juste valeur par les chimistes, qui avaient été beaucoup plus frappés de la limitation des réactions que de leur réversibilité. Les conséquences de cette réversibilité et, en particulier, la possibilité d'appliquer à la chimie les principes de la thermodynamique, n'avaient pas été aperçus d'une façon précise. C'est à Gibbs que revient l'honneur de l'avoir fait.

La portée des travaux du savant professeur n'a pas été immédiatement reconnue ; leur influence sur les progrès de la science n'a pas été, tout d'abord, ce qu'elle aurait dû être.

Les chimistes se sont trop longtemps désintéressés d'idées qui leur étaient présentées sous une forme difficilement accessible. Cet ouvrage vient à leur aide. « Il est probable, dit M. Le Châtelier, qu'il reste encore dans ce travail des points à approfondir ; c'est là un des motifs qui m'ont engagé à en publier une traduction française aussi littérale que possible, pour éviter de modifier à son insu la pensée de l'auteur. »

Traité de la fabrication des liqueurs et de la distillation des alcools, par P. Duplais, septième édition, par M. Arpin et E. Portier. — T. I. ; **Les alcools**, 1 vol. de 613 pages. T. II ; **Les liqueurs**, 1 vol. de 606 pages, (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix du t. I : 8 fr. ; Prix du t. II : 10 fr. — Le volume de Duplais est classique. Publié pour la première fois en 1855, par un distillateur très expérimenté, il a eu rapidement plusieurs éditions.

La septième édition, publiée actuellement, diffère notablement de celles qui l'ont précédée. Si la technique de l'art du fabricant de liqueurs n'a pas subi de changements importants, il n'en a pas été de même de la fabrication de l'alcool, ni surtout des connaissances scientifiques sur lesquelles repose cette grande industrie.

MM. Arpin, chimiste industriel, et Portier, répétiteur de technologie agricole à l'Institut agronomique, ont su parfaitement remettre au point les parties de l'ouvrage de Duplais qui avaient vieilli, et il faut les en féliciter.

Le tome I comprend l'exposé de nos connaissances actuelles sur la fermentation alcoolique, précédé des notions chimiques et microbiologiques indispensables pour les bien comprendre. Puis, vient un tableau résumé, mais aussi complet que possible, de l'industrie de l'alcool, matière première dont le distillateur ne peut ignorer la nature, ni l'origine.

Le tome II, consacré à l'art proprement dit du distillateur ou du fabricant de liqueurs, est celui auquel les auteurs ont le moins touché. Ils ont conservé le cadre ancien, en y introduisant toutes les nouveautés consacrées par les progrès les plus récents. C'est ainsi qu'il ont décrit les perfectionnements apportés dans l'installation du laboratoire du distillateur et qu'ils ont dû refaire complètement le chapitre traitant de la fabrication des eaux et boissons gazeuses.

Ainsi rajeuni, l'excellent traité de Duplais conservera sa place dans la bibliothèque de tous ceux qui s'intéressent à l'industrie des alcools et liqueurs.

Manuel de distillerie. Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées, par le Dr Bucheler, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier. — 1 vol. in 8o, de 580 pages, avec 156 figures, (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des St-Pères, Paris). Prix du vol. cartonné : 15 francs. — L'ouvrage de Bucheler est très estimé en Allemagne, où la fabrication de l'alcool présente, comme on le sait, une grande importance. Il est donc fort heureux que le Dr Gautier en ait donné une édition française. L'ouvrage original ne traite que du travail des matières amylacées (grains et pomme de terre), qui, en Allemagne, par suite des conditions fiscales, sont les seules matières premières de la fabrication de l'alcool. Le livre du Dr Bucheler étant surtout destiné aux distilleries agricoles de l'Allemagne, qui ne fabriquent que de l'alcool brut, la rectification n'y est pas décrite.

Le Dr Gautier a complété la traduction française en y ajoutant, d'une part, la fabrication de l'alcool au moyen des matières sucrées (betteraves, mélasses), et, d'autre part, le raffinage et la rectification de l'alcool brut.

Ainsi comprise, la traduction du Dr Gautier devient un manuel de distillerie complet, s'appliquant aux diverses matières premières que l'industrie française met en œuvre.

Le 1r chapitre traite des matières premières, de leur composition et de leurs propriétés.

Le 2e chapitre est relatif au maltage ; le 3e, à la préparation du moût sucré ; le 4e, à la préparation de la levure artificielle ; le 5e et le 6e traitent de la fermentation ; dans le 7e, ajouté par le Dr Gautier, la saccharification et l'alcoolisation des matières sucrées par le procédé Collette et Boidin, dit procédé amylo, sont soigneusement décrits.

Le chapitre VIII traite de la distillation et des appareils distillatoires. On y trouvera la description des appareils allemands, que le traducteur a fait suivre de celle des appareils français.

Le chapitre IX est relatif à la purification ou raffinage de l'alcool brut.

Le chapitre X traite des résidus de la distillation.

Enfin, le dernier chapitre donne les méthodes analytiques qui permettent de contrôler les opérations de la distillerie.

Cet ouvrage, mis au courant des récents perfectionnements de la distillerie, rendra des services à tous ceux qui s'occupent à un titre quelconque de la fabrication de l'alcool.

Analyse microchimique et spectroscopique, par Pozzi-Escot. 1 vol. de 192 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Nous avons publié, en 1899, une série de travaux de M. Pozzi-Escot relatifs à l'analyse microchimique. Cette branche spéciale de l'analyse peut rendre, dans certains cas, de grands services, et les chimistes trouveront, dans le volume que nous signalons, un guide et des documents fort utiles. De nombreuses figures montrent l'aspect des principaux précipités caractéristiques.

Dans le 1er chapitre, l'auteur fait l'historique de la question et passe en revue les principaux appareils, les réactifs employés et la technique opératoire.

Le chapitre II donne, pour chaque élément (métaux et métalloïdes), les principales réactions caractéristiques.

Dans le chapitre III, M. Pozzi-Escot indique une marche systématique pour la recherche des éléments dans une solution.

Les chapitres IV et V traitent des applications de l'analyse microchimique.

Enfin, dans la 2e partie, l'auteur traite de l'analyse spectroscopique.

En résumé, le petit volume de notre collaborateur formera un complément utile des traités d'analyse que le chimiste consulte fréquemment au laboratoire.

Traité d'analyse chimique, micrographique et microbiologique des eaux, par Zune, 2e édition revue et augmentée par Bonjean. — 1 vol. de 380 pages avec 414 figures (J. Rousset, 36, rue Serpente, et Vigot frères, 23, Place de l'Ecole de Médecine, éditeurs). Prix : 10 fr. — M. Zune ayant été prématurément enlevé à la science par la mort, M. Bonjean, chef du laboratoire du Comité consultatif d'hygiène publique de France, s'est chargé de publier une deuxième édition de son ouvrage.

Ce volume donne aux chimistes et aux pharmaciens des indications leur permettant de se livrer, sans difficulté et avec un matériel peu coûteux, aux diverses opérations chimiques, microscopiques et bactériologiques que nécessite l'analyse des eaux potables.

La nouvelle édition que nous avons sous les yeux contient 72 pages de plus que la première ; elle contient les nouvelles méthodes et les procédés d'analyse des eaux potables en usage au laboratoire du Comité consultatif d'hygiène de France.

De nombreuses figures contribuent à rendre très intelligible le texte du volume ; il n'y en a pas moins de 414, dans l'ouvrage, sans compter les deux planches coloriées qui représentent les divers organismes qu'on peut rencontrer dans l'eau.

Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, par J. Dujardin, 1 vol. de 224 pages, avec 96 figures. Prix : 3 fr. 50. — M. Dujardin a donné, dans cette nouvelle édition, la description des appareils qu'il construit, ainsi que les procédés d'analyse les plus pratiques, qu'un vigneron ou un négociant peuvent mettre en œuvre.

L'auteur y a ajouté les lois relatives au mouillage et au vinage, les instructions pratiques adressées à ce sujet aux Laboratoires de l'Etat par le Comité Consultatif des Arts et Manufactures et qui leur servent de base pour l'analyse des vins (*Règle acide-alcool, etc.*).

Il a aussi consacré un chapitre à l'examen microscopique des vins et de leurs maladies, et, s'inspirant des travaux les plus récents sur cet intéressant sujet, il y a joint une planche en couleur, permettant de les caractériser plus facilement.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le timbre des bulletins des analyses. — La plupart de nos lecteurs savent que, en 1898, l'Administration du timbre avait exigé de plusieurs chimistes le paiement d'un certain nombre d'amen-

des, parce qu'il était tombé sous les yeux des agents de cette Administration des bulletins d'analyse établis sur papier libre. Aux yeux de ces agents, lesdits bulletins eussent dû être écrits sur papier timbré. Une telle prétention ayant paru exorbitante aux chimistes dont nous venons de parler, ceux-ci demandèrent l'avis du *Syndicat central des chimistes et essayeurs de France*, qui décida de soumettre la question aux tribunaux compétents. Les premiers bulletins d'analyse ayant été saisis dans une localité située dans le ressort du Tribunal du Hâvre, c'est ce Tribunal qui a été appelé à statuer sur les prétentions de l'Administration du timbre. Il vient de rendre, le 21 décembre dernier, un jugement annulant la contrainte qu'elle avait lancée et la déboutant de ses réclamations. Nous publierons le texte de ce jugement dans le prochain numéro de ce Recueil.

Publication des brevets d'invention. — En Allemagne, en Angleterre, en Suisse, aux Etats-Unis, tous les brevets d'invention sont imprimés séparément et tirés à un assez grand nombre d'exemplaires, ce qui permet d'en remettre au titulaire du brevet et d'en vendre aux intéressés.

Il n'en est pas de même en France. Le cinquième seulement des brevets est publié intégralement ; les autres sont publiés en extrait ; quant aux dessins qui les accompagnent, ils sont souvent trop petits et insuffisants pour renseigner les intéressés ; d'autre part, la publication n'est faite que plusieurs années après que le brevet a été pris.

Sans doute, les intéressés ont la faculté de se faire délivrer une copie d'un brevet par le ministère du commerce, mais cette copie coûte 25 fr., et, si le brevet est accompagné d'un dessin, la reproduction de ce dessin constitue une dépense supplémentaire.

Depuis longtemps, des plaintes se sont élevées contre cet état de choses et récemment l'*Association française pour la protection de la propriété industrielle* a fait, auprès du gouvernement, des démarches ayant pour but d'obtenir que les brevets fussent imprimés aussitôt qu'ils sont pris et que la publication fût faite par fascicules séparés, qui pourraient être vendus au public.

M. le Ministre du commerce vient de prendre l'arrêté suivant, qui donne satisfaction aux réclamations qui lui ont été adressées :

« Le Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et des télégraphes.

« Sur le rapport du Conseiller d'Etat, directeur de l'industrie.

« Vu l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844 sur les brevets d'invention, ainsi conçu :

« Après le payement de la deuxième annuité, les descriptions et dessins « seront publiés soit textuellement, soit par extrait » :

« Vu l'arrêté ministériel du 3 août 1872, qui a constitué le Comité de publication des brevets d'invention.

« Arrête :

« Art. 1er. — Les descriptions et dessins des brevets d'invention, dont la publication aura été jugée utile par application de l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, seront imprimés *in extenso* et par fascicule séparé pour chaque brevet.

« Ce nouveau mode de publication commencera avec les brevets pris en 1899.

« Art. 2. — Les fascicules seront mis en vente aux prix indiqués ci-après.

« 1° Les fascicules isolés seront vendus à raison de 10 centimes par feuille d'impression complète ou commencée, et de 10 centimes par planche de dessin, sans que le prix d'un fascicule puisse être inférieur à 50 centimes.

« 2° Il sera consenti des réductions de prix d'après le tarif suivant, quelle que soit l'importance de chaque fascicule :

Pour une série de	25 fascicules.	10 fr.
Pour une série de	50 fascicules.	15 »
Pour une série de	100 fascicules.	25 »
Pour une série de	500 fascicules.	100 »
Pour une série de	1,000 fascicules.	150 »
Pour une série de	2,000 fascicules.	200 »

« Art. 3. — Le Conseiller d'Etat, directeur de l'industrie, est chargé de l'exécution du présent arrêté.

« Paris, le 30 décembre 1899 ». A. Millerand.

Souscription pour le monument Lavoisier. — Les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* ont annoncé que M. Berthelot, sécrétaire perpétuel, avait fait connaître à l'Académie, dans sa séance du 28 novembre 1899, l'état de la souscription ouverte dans le but d'élever un monument à la mémoire de Lavoisier, souscription à laquelle a largement pris part le Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, grâce à l'active propagande de son ancien secrétaire général, le regretté Schlumberger. Le trésorier du Comité de souscription a actuellement en caisse la somme de 93.553 francs.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 3 juillet au 21 août 1899 (1).

290.836. — 19 juillet 1899. — **Roubertie.** — Procédé de fabrication de la potasse, de la soude, du chlore et de leurs dérivés par la décomposition des chlorures alcalins.

290.984. — 19 juillet 1899. — **Clemm.** — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique.

291.093. — 22 juillet 1899. — **Clemm.** — Procédé de fabrication des sulfates et du chlore.

291.124. — 24 juillet 1899. — **Erdmann.** — Procédé de production de l'acide isatoïque.

291.129. — 24 juillet 1899. — **G. F. Boehringer et Söhne.** — Procédé de fabrication d'amidoaldéhydes aromatiques.

291.184. — 25 juillet 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la production de combinaisons acétylées des acides sulfoniques et carboniques des amines aromatiques.

291.207. — 26 juillet 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication d'un composé semblable au celluloïd.

291.245. — 28 juillet 1899. — **Peceker Zucker Raffinerie.** — Procédé et appareil pour la production d'ammoniaque et de sous-produits, des résidus ou vinasses de mélasse.

291.471. — 4 août 1899. — **Eberle.** — Procédé pour la fabrication des composés d'oxyde de chrôme organiques complexes.

291.543. — 7 août 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour alcoyler les dialcoylrhodamines.

291.677. — 11 août 1899. — **Kalle et Cie.** — Procédé de préparation de composés albuminoïdes de l'iodol.

291.679. — 11 août 1899. — **Deproit et Cie.** — Produit destiné à être employé comme succédané des glucoses de gommes dans les usages industriels et alimentaires.

291.756. — 14 août 1899. — **De Bechi.** — Perfectionnements dans la production de l'oxyde de zinc.

291.759. — 14 août 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour rendre stable les bases nitrosées.

291.821. — 17 août 1899. — **Cross et Reinington.** — Perfectionnements dans la production de l'amidon et des matières saccharines.

291.881. — 19 août 1899. — **Farbenfabriken vorm. Friech. Bayer et Co.** — Procédé pour la fabrication de l'acide anthranilique et de dérivés de cet acide.

291.911. — 21 août 1899. — **Acker.** — Perfectionnements dans la fabrication de l'alcali caustique et du gaz halogène et appareil destiné à cette fabrication.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

ON DEMANDE A ACQUÉRIR un bon laboratoire de chimie industrielle, commerciale, etc. — *Ecrire au bureau du journal.*

JEUNE CHIMISTE 25 ans, élève de l'Ecole industrielle de Mulhouse, demande emploi dans l'industrie, de préférence dans la teinture. — *S'adresser au bureau du journal.*

A VENDRE 2 balances de précision, dont 1 avec une boite de poids.
1 balance à densité de Mohr-Westphal.
1 appareil Schlœsing pour dosage d'azote nitrique.
1 appareil Nœbel pour analyse mécanique des terres.
1 agitateur mécanique pour six dosages d'acide phosphorique.
S'adresser au Dr HUBERT, à Béziers.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle méthode de dosage pondéral des sucres réducteurs basée sur l'emploi de la centrifugation.

Par M. le Dr Ph. Chapelle.

L'histoire des sucres s'est singulièrement développée depuis quelques années. Leur présence ou celle de leurs combinaisons, beaucoup plus fréquente qu'on ne l'avait cru, la mise en évidence de nouvelles espèces, leur font jouer un grand rôle en biologie.

Le peu de réactions propres de ces composés rend précieuse la détermination exacte de quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques. Le pouvoir réducteur est, parmi ces dernières, l'une de celles qui se prêtent le mieux à une détermination rigoureuse.

La méthode pondérale que nous proposons, basée sur l'emploi de la centrifugation, est à la fois très simple et très précise.

Dans notre thèse inaugurale, après quelques considérations d'ordre général sur l'usage de la balance, de la verrerie graduée, du polarimètre, etc., qui ne sauraient s'adresser à des chimistes professionnels, nous avons cru intéressant d'exposer les principales méthodes de dosage de ces sucres par les solutions alcalines de cuivre et de mercure :

1° Méthodes volumétriques de Tollens, de Soxhlet, etc., avec le résumé des principaux résultats obtenus par ce dernier pour le *glucose*, le *sucre inverti*, le *lévulose*, le *lactose*, le *lactose hydrolysé*, le *galactose* et le *maltose* ;

2° Les diverses tables pour le dosage pondéral des sucres suivants : *glucose*, *sucre inverti*, *lévulose*, *galactose* et *lactose*, par Marcker, Ollihn, Soxhlet, Steiger, Hönig et Jesse, etc. ;

3° Les méthodes indirectes de Lehmann, Riegler et Maquenne ;

4° L'étude du pouvoir réducteur de ces sucres sur les liqueurs mercurielles de Knapp et de Sachsse.

La *méthode pondérale par centrifugation* présente de grands avantages comme commodité et comme rigueur ; elle permet d'utiliser les solutions mercurielles aussi facilement que les solutions cupriques.

Nous nous sommes servi de la liqueur de Fehling suivante, qui donne à la réduction 1 gr. de Cu^2O p. 100 cc..

Sulfate de cuivre pur......	35	gr.
Soude caustique pure....	115	»
Potasse caustique pure...	70	»
Acide tartrique..........	92	»
Eau, q. s. pour...........	1	litre

Technique. — 25 cc. de liqueur de Fehling sont mélangés à froid avec un volume exactement mesuré de solution sucrée et insuffisant pour obtenir une réduction complète. Le volume total est porté à 37 cc. 5, soit 1 fois 1/2 celui de la liqueur de Fehling : la dilution est donc constante.

On sait, en effet, que, pour le dosage pondéral des sucres réducteurs, la quantité d'oxyde de cuivre précipité n'est pas exactement proportionnelle au sucre détruit, mais qu'elle est fonction de la dilution des liqueurs et fonction de l'excès de cuivre. En opérant à une dilution constante, la seule cause perturbatrice est l'excès de cuivre, et il devient facile d'en déterminer la valeur.

Les tubes contenant le mélange de sucre et de liqueur de Fehling sont chauffés dans un bain formé d'une solution de chlorure de calcium bouillant vers 108-110 degrés ; il faut 3 à 4 minutes pour atteindre l'ébullition, qui est maintenue 2 minutes pour le glucose et le sucre inverti et 6 minutes pour le lactose. Ces tubes sont immédiatement centrifugés et, après décantation du liquide, retournés totalement pour être égouttés sur une linge ; l'oxydule adhère aux parois. On reprend une fois par l'eau bouillante, et, après centrifugo-décantation, il n'y a plus qu'à sécher rapidement dans une étuve à air chaud (150-180 degrés), ce qui ne demande que 3 à 4 minutes. Le poids est devenu constant et on peut peser aussitôt après le refroidissement.

L'ensemble de l'opération, y compris la dessiccation de Cu^2O, ne dure pas plus de 25 à 30 minutes et permet d'effectuer simultanément 4 dosages avec la centrifugeuse qui nous a servi. On recueille ainsi un poids maximum d'oxydule de 250 milligr. et la sensibilité de la méthode est telle que deux dosages parallèles se contrôlant donnent rarement lieu à un écart de plus de 1/2 milligramme ; la précision atteint donc 0.2 p. 100. Il y a lieu de vérifier la tare des tubes après chaque opération, car ils perdent généralement 2 ou 3 milligrammes sous l'influence de l'alcali. Ces tubes, sortes de tubes à essai en verre mince, gros et courts, contiennent 50 à 55 cc. et pèsent de 20 à 25 gr. Il est avantageux que leur extrémité soit non hémisphérique, mais aplatie ; le dépôt y adhère mieux.

L'oxydule, maintenu pendant 24 heures, soit à l'étuve à 150

I

Tableau donnant en milligrammes le poids de sucre correspondant à un poids donné de Cu^2O.

Cu^2O	Glucose.	Sucre inverti et lactose hydrolysé.	Sucre inverti calculé en saccharose.	Lactose.
10	2.8	3.3	3.1	1.8
15	4.9	5.5	5.2	5.7
20	7.1	7.7	7.3	9.2
25	9.2	10.0	9.5	12.7
30	11.4	12.2	11.6	16.2
35	13.6	14.5	13.7	19.7
40	15.8	16.7	15.9	23.2
45	18.0	19.0	18.0	26.7
50	20.2	21.3	20.2	30.3
55	22.5	23.6	22.4	33.8
60	24.7	25.9	24.6	37.3
65	26.9	28.2	26.8	40.8
70	29.2	30.5	29.0	44.4
75	31.5	32.9	31.2	47.9
80	33.8	35.2	33.5	51.5
85	36.1	37.6	35.7	55.0
90	38.4	40.0	38.0	58.6
95	40.7	42.3	40.2	62.1
100	43.0	44.7	42.5	65.7
105	45.4	47.1	44.8	69.3
110	47.7	49.6	47.1	72.8
115	50.1	52.0	49.4	76.4
120	52.5	54.5	51.7	80.0
125	54.9	56.9	54.1	83.6
130	57.3	59.5	56.4	87.2
135	59.8	61.9	58.8	90.8
140	62.2	64.4	61.2	94.4
145	64.7	66.9	63.6	98.0
150	67.1	69.5	66.0	101.6
155	69.6	72.0	68.4	105.2
160	72.1	74.6	70.9	108.8
165	74.7	77.2	73.3	112.4
170	77.2	79.8	75.8	116.1
175	79.7	82.4	78.3	119.7
180	82.3	85.0	80.8	123.3
185	84.9	87.6	83.3	127.0
190	87.5	90.3	85.8	130.6
195	90.1	93.0	88.3	134.3
200	92.8	95.7	90.9	137.9
205	95.4	98.4	93.5	141.6
210	98.1	101.1	96.1	145.3
215	100.8	103.9	98.7	149.0
220	103.5	106.7	101.3	152.6
225	106.3	109.4	104.0	156.3
230	109.0	112.2	106.6	160.0
235	111.8	115.1	109.3	163.7
240	114.6	117.9	112.0	167.4
245	117.4	120.8	114.8	171.1
250	120.3	123.7	117.5	175.8

degrés, soit à l'air libre, n'a pas varié de poids. Réduit en cuivre métallique dans le tube même par un courant d'hydrogène ou un courant de gaz d'éclairage, il donne toujours le poids théorique du métal $\frac{Cu^2}{Cu^2O} = 0.888$.

Pour les sucres que nous avons étudiés jusqu'ici, la relation en millig. entre le poids x de sucre détruit et le poids y de Cu^2O recueilli peut être représentée par une fonction du second degré de la forme :

$$y = Ax^2 + Bx + C$$

Nous avons trouvé, pour chacun de ces sucres :

Glucose..........	$y = -0.0025x^2 + 2.35x + 3.5$
Sucre inverti (calculé en saccharose)	$y = -0.0025x^2 + 2.40x + 2.5$
Lactose..........	$y = -0.00025x^2 + 1.435x + 6.8.$

Le terme tout connu est constamment positif et le pouvoir réducteur de ces sucres s'accroît d'autant plus que leur proportion devient plus faible relativement à celle du cuivre.

Dans les formules utilisées par les divers auteurs qui recueillent Cu^2O par filtration, le terme tout connu est, au contraire, constamment négatif ; ce fait peut être dû à ce qu'une partie de Cu^2O traverse le filtre d'amiante. *(A suivre.)*

Sur le dosage du sucre urinaire des diabétiques.

Par MM. G. Patein et E. Dufau.

Dans un travail précédent (1), nous avons, à propos de la nature du sucre urinaire des diabétiques, montré que : 1° même lorsqu'une urine de *diabétique* donne des chiffres plus faibles au saccharimètre qu'à la liqueur de Fehling, le sucre qu'elle contient est le *glucose d* ; 2° lorsqu'il y a une différence entre les chiffres des deux méthodes, elle provient de la présence, dans l'urine, de matières lévogyres que le *sous-acétate de plomb* ne précipite pas complètement ; aussi, convient-il de remplacer celui-ci par le *nitrate acide de mercure*, qui donne un liquide incolore et limpide, ne contenant plus que le sucre urinaire comme matière agissant sur la lumière polarisée.

Depuis la publication de ce travail, M. Pellet (2) a signalé l'in-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 91.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 256.

fluence qu'exerce le *sous-acétate de plomb* sur plusieurs sucres réducteurs, et il a montré que ce réactif précipite partiellement ces sucres, suivant les conditions dans lesquelles on l'emploie, c'est-à-dire suivant sa densité, suivant la quantité d'*oxyde de plomb* qu'il tient en dissolution, et aussi suivant la réaction *neutre* ou *alcaline* et la richesse *saline* du liquide sucré ; ainsi, dans une urine neutre ou ammoniacale, le sucre diabétique peut être précipité totalement ou en partie ; M. Pellet conclut que le *sous-acétate de plomb* doit être abandonné et remplacé par l'*acétate neutre*. On peut employer la solution de Courtonne, qui est obtenue de la façon suivante : 300 gr. d'acétate de plomb cristallisé sont dissous dans l'eau distillée, et la solution, rendue exactement neutre à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, est portée au volume de 1 litre. Pour 100 cc. d'urine, on prend 10 cc. de cette solution ou la quantité suffisante pour qu'une nouvelle addition d'acétate ne produise plus de précipité.

En répétant les expériences de M. Pellet, nous avons constaté qu'en effet, les résultats obtenus avec le *sous-acétate de plomb* sont inférieurs à ceux que donne l'*acétate*, dès que l'acidité de l'urine se trouve un peu faible; mais, d'autre part, nous avons remarqué que certaines matières albuminoïdes et, en particulier, les *peptones*, échappent à la précipitation par le *sous-acétate* et par *l'acétate neutre* de plomb, en sorte que les dosages saccharimétriques sont absolument inexacts.

Nous avons alors repris l'étude du réactif *nitro-mercurique*, que nous préparons de la manière suivante : mesurer, dans une éprouvette graduée de 1 litre, 200 cc. de nitrate acide de mercure et y ajouter 500 à 600 cc. d'eau distillée, puis quelques gouttes de *lessive de soude*, jusqu'à ce que, après agitation, il se dépose un léger précipité jaune, ce qui rend impossible l'existence d'un excès d'acide azotique ; compléter enfin le volume de 1 litre.

Pour effectuer le dosage du sucre dans une urine, on opère de la manière suivante : on mesure, dans une éprouvette graduée, 50 cc. d'urine, qu'on additionne de réactif nitro-mercurique, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de celui-ci ne produise plus de précipité ; on verse alors *goutte à goutte, et en agitant continuellement, de la lessive de soude, jusqu'à réaction très légèrement alcaline ;* on porte le volume à 100 ou 150 cc., et on filtre ; le liquide filtré doit être *à peine alcalin* et ne plus précipiter par la soude ; il ne contient plus alors que des traces de mercure et peut servir *au dosage volumétrique ou saccharimétrique*. Pour ce dernier dosage, il est nécessaire d'opérer avec un tube doublé de verre ; si l'on ne possède pas un tel tube, il faut éliminer les

dernières traces de mercure ; on y arrive d'une façon parfaite en ajoutant une légère pincée d'*hypophosphite de soude* ; au bout de peu de temps à froid, ou instantanément en chauffant légèrement, comme l'indiquent MM. Maquenne et Roux (1), le mercure se précipite à l'état métallique et le liquide peut être examiné au saccharimètre dans un tube ordinaire. Il est bien entendu que le liquide additionné d'hypophosphite ne peut être titré par la liqueur de Fehling ; d'ailleurs, les faibles traces de mercure qui restent en solution, après neutralisation par la soude, ne troublent en rien le dosage volumétrique. Le dosage fini, on multiplie le résultat par 2 ou par 3, suivant que les 50 cc. du liquide primitif ont été portés à 100 ou à 150 cc..

Pour fixer la limite maxima à laquelle on doit généralement employer le réactif nitro-mercurique, nous avons ajouté à des urines sucrées 10 gr. de peptones et 20 gr. de sel marin par litre, c'est-à-dire que nous nous sommes placés dans des conditions qui ne se présentent jamais ; 60 cc. de réactif étaient suffisants pour le traitement de 50 cc. d'urine ainsi additionnée. La quantité de réactif nécessaire sera donc généralement beaucoup moindre.

Le tableau suivant contient les résultats auxquels nous sommes arrivés :

			Glucose par litre d'urine 1°	2°	3°	4°
Dosages au saccharimètre	Sur l'urine	simplement filtrée...........	47,15	55,35	»	»
		déféquée au sous-acét. de Pb..	45,50	55,45	11,95	7,20
		— à l'acét. neutre de Pb.	48,17	55,96	12,40	7,45
		— au nitrate ac. de Hg.	48,20	55,50	12,71	7,49
	Sur l'urine additionnée de peptones et de chlorure de sodium	déféquée au sous-acét. de Pb..	6,10	»	»	»
		— à l'acét. neutre de Pb.	6,30	»	»	»
		— au nitrate ac. de Hg.	47,90	55,60	12,30	7,38
Dosage à la liqueur de Fehling sur l'urine déféquée par le nitrate mercurique.............			47,50	55,30	12,10	7.20

La liqueur de Fehling dont nous nous sommes servis avait été titrée à l'aide du glucose pur ; pour le coefficient saccharimétrique, nous avons adopté le chiffre 2,05.

En examinant les chiffres du tableau qui précède, on voit que :
1° Le *sous-acétate de plomb* peut précipiter du glucose et qu'il est avantageux de le remplacer par l'*acétate neutre*.

2° Certaines substances lévogyres ne sont précipitées ni par le *sous-acétate de plomb*, ni par l'*acétate neutre* ; il faut alors recourir au *nitrate acide de mercure*, qui donne des résultats concordants,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 145.

qu'on emploie la méthode optique ou la méthode volumétrique, si l'on a soin d'opérer comme nous l'indiquons.

Nous avons également obtenu de bons résultats dans la défécation des urines en employant le *sulfate mercurique ;* on agite dans un flacon 100 cc. d'urine avec une quantité de sulfate mercurique variant de 2 à 5 gr. ; on filtre après un contact d'environ une heure, pendant laquelle le flacon est fréquemment agité ; le mercure est ensuite précipité par l'hypophosphite de soude. Le sulfate mercurique ne donne pas de bons résultats, dès que l'urine contient des peptones.

Il peut arriver, lorsqu'on a précipité le mercure par l'hypophosphite de soude, que le liquide ne soit pas ou ne reste pas limpide ; il suffit alors d'ajouter à ce liquide quelques gouttes de solution d'acétate de plomb, et la filtration a lieu d'une manière satisfaisante.

Nous avons cherché à isoler la matière lévogyre que précipite le nitrate acide de mercure et qui n'est pas précipitée par le sous-acétate ou l'acétate neutre de plomb, mais sans obtenir de résultats satisfaisants. M. Béhal, qui, de son côté, s'est occupé de la question de la pluralité des sucres dans l'urine, a été plus heureux. La méthode qu'il a employée était différente de la nôtre, mais il est arrivé aux mêmes conclusions que nous et il a confirmé absolument ce que nous avons avancé. Il a procédé par fermentation, en stérilisant l'urine et en l'ensemençant ensuite avec une levure pure à fermentation rapide. La fermentation était suivie au moyen du polarimètre, et, dès que le pouvoir rotatoire était devenu sensiblement nul, le liquide était examiné. Il a ainsi constaté qu'une urine ayant le pouvoir rotatoire gauche réduisait encore la liqueur de Fehling ; mais cette urine, concentrée dans le vide et additionnée d'eau de baryte et d'une quantité d'alcool suffisante pour amener le titre de la liqueur à 70°, donnait un précipité qui a été recueilli, lavé et enfin décomposé par l'acide sulfurique ; le liquide ainsi obtenu possédait le pouvoir rotatoire droit, et la déviation observée correspondait sensiblement au pouvoir réducteur du glucose.

M. Béhal admet donc, comme nous, que le glucose est l'unique sucre que l'on rencontre dans l'urine des diabétiques. Quant à la nature de la substance qui produit les perturbations dans le dosage du sucre dans les urines, M. Béhal suppose que cette substance n'est pas unique. Il a pu retirer d'une urine une matière albuminoïde lévogyre, qui présentait la propriété de ne pas être précipitée par le sous-acétate de plomb et qui possédait, en outre, les caractères suivants : sa solution n'était pas précipitée

par addition de sulfate de magnésie jusqu'à saturation; elle n'était pas précipitée par l'acide acétique seul, mais elle l'était par un mélange d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium; l'acide azotique la coagulait, mais elle était très facilement soluble dans un excès de cet acide; elle était coagulée par le nitrate acide de mercure; elle était coagulable par la chaleur et précipitée par l'alcool, dès que la proportion de celui-ci atteignait 50 pour 100; le sous-acétate de plomb empêchait sa précipitation par l'alcool.

Il ressort de ce qui précède, et ce sera la conclusion de cet article, que, pour avoir toute certitude dans le dosage du sucre urinaire des diabétiques, il faut opérer comparativement les dosages par la liqueur de Fehling et par la méthode optique; les résultats doivent être concordants. S'ils ne le sont pas, il faut supposer l'existence de matières réductrices, actives sur la lumière polarisée, que le sous-acétate de plomb n'a pas éliminées; on aura recours alors, pour déféquer l'urine, au nitrate acide de mercure, comme nous l'avons indiqué. Il convient de n'accepter qu'avec les plus grandes réserves les observations mentionnant la présence de sucres lévogyres dans l'urine des diabétiques.

Recherche de la saccharine dans les matières alimentaires.

Par M. R. Truchon,
Chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris.

L'introduction de la saccharine dans les matières alimentaires prend chaque jour une extension de plus en plus grande. C'est ainsi qu'au Laboratoire municipal de Paris, nous la rencontrons fréquemment dans les bières, cidres, sirops, sucreries, suc de réglisse, moutarde, etc.. Elle est employée dans des buts différents. A petite dose, comme antiseptique; à dose plus forte, comme succédané du saccharose, et, dans certains cas, à dose moyenne (vins, cidres piqués par exemple), pour masquer l'altération d'un produit défectueux.

Sa recherche étant très délicate, j'ai pensé qu'il était utile de publier dans tous ses détails la méthode de recherche suivie au Laboratoire municipal de Paris, qui est le procédé Schmitt modifié.

On introduit dans une boule à robinet 200 cc. au minimum du liquide à examiner; on acidule par quelques gouttes d'acide phosphorique à 10 0/0, et on épuise, à trois reprises différentes,

à l'aide d'un mélange à parties égales d'éther éthylique et d'éther de pétrole, en employant chaque fois environ 35 à 40 cc. du dissolvant. Les liquides provenant de ces trois épuisements sont réunis et lavés à l'eau distillée, puis mis à évaporer spontanément dans une capsule de platine.

Lorsque l'évaporation est complètement terminée, on ajoute 5 à 6 gouttes de lessive de soude pure dans la capsule, et, portant cette dernière au-dessus d'une faible flamme d'un bec Bunsen (2 à 3 centimètres de hauteur environ), on promène le liquide sur les parois de la capsule, jusqu'à ce que, en continuant à chauffer doucement, on arrive à la fusion tranquille de la soude. C'est à ce moment qu'il faut procéder avec la plus grande précaution, afin d'éviter la décomposition de l'acide salicylique formé, le seul point de repère qui indique la fin de l'opération étant la disparition des petites bulles qui se dégagent dans le liquide en fusion. On retire alors la capsule du feu ; on laisse refroidir, et on reprend le produit de la fusion par l'eau distillée additionnée d'acide sulfurique faible, jusqu'à réaction franchement acide.

La solution est introduite dans une boule à décanter et épuisée à deux reprises successives avec 30 cc. environ de benzine, laquelle est lavée à l'eau distillée, soigneusement décantée, filtrée et mise à évaporer spontanément dans une soucoupe de porcelaine dans laquelle on a fait tomber *une goutte* de perchlorure de fer dilué (au 1/10000 environ).

Vers la fin de l'évaporation, on imprime au liquide un mouvement de va-et-vient, pour mettre la benzine en contact fréquent avec le perchlorure de fer. Dans le cas de la présence de l''acide salicylique, provenant de la décomposition de la saccharine introduite, le perchlorure de fer prend une coloration violette caractéristique, dont l'intensité est souvent très faible, étant donné, d'une part, que la saccharine ne donne que 77 p. 100 de son poids d'acide salicylique, et que, d'autre part, elle est souvent employée à dose très faible, dans les bières par exemple.

Dosage de l'aldéhyde formique.

Par M. Jules Wolff.

Il faut distinguer deux cas : Les solutions sont riches en formol, ou elle ne le sont pas.

Dans le premier cas, on emploiera la méthode de MM. O. Blank et Finkenbeiner, qui consiste à transformer le formol en acide formique en présence de la soude et de l'eau oxygénée. L'aldé-

hyde formique, dans ces conditions, passe à l'état de formiate de soude. On mesure l'alcali total ajouté au début de l'opération, et, après la transformation du formol en formiate de soude, on détermine l'alcali libre par titrage. Par différence, on a la soude combinée et, partant, le formol. Nous avons cru devoir apporter quelques modifications à ce procédé. Nous avons remarqué qu'en présence de l'aldéhyde éthylique et des matières réductrices contenues souvent dans les solutions, les chiffres obtenus étaient un peu forts. En effet, lorsque la réaction est trop vive, ce qui a lieu quand l'eau oxygénée est concentrée, les matières réductrices s'oxydent partiellement, et les résultats laissent à désirer.

Nous nous servons, pour nos essais, des liqueurs suivantes :

Eau oxygénée à 12 volumes ; soude triple normale ; acide sulfurique normal ; formol du commerce à 40 p. 100 ; teinture de tournesol sensible.

Il faut tenir compte, avant tout, de l'acidité de l'eau oxygénée ; nous déterminons celle-ci à l'aide de la liqueur de soude normale, et nous opérons sur 50 cc. d'eau oxygénée.

Il est encore utile d'examiner le formol au point de vue de l'acidité et de tenir compte de celle-ci dans le résultat final. (Nous avons examiné, à ce point de vue, un grand nombre d'échantillons de formol du commerce, récents ou anciens. L'acidité trouvée fut tellement faible que nous n'en avons pas tenu compte dans nos expériences).

Après ces essais préliminaires, nous prélevons, à l'aide d'une pipette à deux traits, 1 cc. de la solution de formol, que nous versons dans un flacon de 100 cc., et nous ajoutons immédiatement 10 cc. exactement mesurés de la solution de soude triple normale. D'autre part, nous versons, dans une éprouvette graduée, 15 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, que nous étendons d'eau distillée jusqu'à 50 cc.. Nous versons cette solution dans la première et nous agitons à plusieurs reprises. L'effervescence qui se produit est assez vive, et le liquide s'échauffe légèrement. Au bout de 10 à 15 minutes, la réaction est terminée ; nous ajoutons alors de 5 à 6 gouttes de teinture de tournesol concentrée et sensible, et nous neutralisons la soude en excès par la solution d'acide sulfurique normale (1).

Exemple : Les 50 cc. d'eau oxygénée ont exigé 4 cc. 8 de soude normale (soit 1 cc. 4 pour 15 cc. d'eau oxygénée).

(1) Il est bon d'observer le visage des teintes en présence d'un témoin préparé dans les mêmes conditions et conservé pour les essais ultérieurs.

La solution de formol était neutre.

Enfin, il a fallu 16 cc. 1 d'acide sulfurique normal pour neutraliser la soude en excès.

Les 10 cc. de soude triple normale représentent 30 cc. de soude normale, desquels il faut retrancher l'acidité des 15 cc. d'eau oxygénée, soit 1 cc. 4 ; il reste donc 28 cc. 6. En retranchant de ce nombre les 16 cc. 1 d'acide normal, il reste 12 cc. 5, qui correspondent à la soude neutralisée par l'acide formique.

Or, 1 cc. de soude normale correspond à 0,030 de formol.

Il y avait donc $12.5 \times 0.030 = 0.375$ de formol dans la prise d'essai (1 cc.), soit 37.5 p. 100 en volume. La densité prise à la balance de Mohr était de 0.92 ; la teneur pour 100 en poids était donc de $\frac{37.5}{0.92} = 40.7$.

Au lieu de mesurer 1 cc. de formol, on peut peser 10 grammes de la solution de formol et l'étendre d'eau de manière à faire 50 cc.. On prélève 5 cc. de cette solution, et on opère comme on vient de l'exposer ; cela dispense de prendre la densité. Si la solution de formol ne renferme que 20, 10 ou 5 p. 100 d'aldéhyde formique, nous recommandons de faire une prise d'essai double, quadruple ou huit fois plus forte, de manière à opérer toujours sensiblement dans les mêmes conditions. On est vite fixé à ce sujet par un essai préliminaire exécuté sur 1 gr. ou 1 cc. du liquide (1).

Si les échantillons soumis à l'analyse ne renferment que peu ou simplement des traces de formol, il faut avoir recours à une autre méthode, qui a donné de bons résultats au point de vue qualitatif, mais qui, au point de vue quantitatif, ne donne que des résultats approchés.

Dans cette méthode, nous nous basons sur la propriété que possède la formaldéhyde de former un produit de condensation avec la diméthlylaniline, lequel bleuit par le bioxyde de plomb en solution acétique. C'est, en somme, une application de la réaction de M. Trillat.

Nous exposerons d'abord la méthode générale, nous réservant d'entrer dans de plus amples détails à la fin de cet article.

Nous préparons, d'abord, un ou plusieurs échantillons types d'une richesse connue et un témoin. A cet effet, nous prélevons

(1) Afin de nous rendre compte si une solution de formol subit une altération avec le temps, nous avons fait à deux reprises l'analyse d'un échantillon à un an d'intervalle. Les deux analyses ont donné le même résultat. Nous n'avons pas non plus observé la formation de trioxyméthylène.

une certaine quantité d'une solution de formol d'un titre connu ; nous l'étendons de beaucoup d'eau et nous agitons.

Nous préparons nos types à l'aide de cette solution. Nous faisons couler avec précaution la portion prélevée sur cette solution dans un petit flacon bouché à l'émeri d'une capacité de 50 cc ; nous ajoutons 25 cc. d'eau distillée, 1 cc. d'acide acétique cristallisable et 1 cc de diméthylaniline ; puis nous complétons avec de l'eau, de telle sorte que le liquide arrive presque au ras du bouchon,

On laisse la quantité d'air nécessaire à l'agitation (1 cc. environ). Après avoir bien agité (2 minutes environ), nous chauffons pendant une durée de 4 à 5 heures vers 60 degrés.

En même temps que les types, nous préparons un témoin en introduisant dans un flacon de même capacité (50 cc.) 1 cc. de diméthylaniline, 1 cc. d'acide acétique cristallisable et nous complétons avec de l'eau distillée.

Il faut avoir soin de bien boucher les flacons dès le début de l'opération.

Les liquides soumis à l'analyse doivent être préparés exactement de la même façon.

Si le liquide à analyser était trop concentré, il faudrait décupler ou centupler son volume (s'il s'agit d'une analyse quantitative, bien entendu). Donc, dans le cas d'un essai quantitatif, il faudra faire un essai qualitatif préliminaire, qui permettra de se rendre compte du degré de concentration de l'échantillon soumis à l'analyse.

En effet, il ne faut pas que la coloration bleue finale soit trop intense, car on doit pouvoir, sans trop de difficultés, la comparer aux différents types.

Il est indispensable de mettre en train tous les échantillons, en même temps que le témoin et les types, sinon on s'exposerait à des erreurs graves. De même, il est nécessaire de terminer tous les essais en même temps. Lorsque la condensation est achevée, on vide le contenu des flacons dans de petits ballons à distiller disposés en batterie. Avant de commencer la distillation, on introduit dans les ballons quelques grains de ponce et 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique très étendue de phtaléine du phénol, puis on ajoute de 3 à 4 cc. d'une solution de soude (160 gr. de soude pure en plaque par litre) ; enfin, on continue à verser la soude goutte à goutte, jusqu'à coloration rose persistante. On distille exactement 30 cc., pour chasser la diméthylaniline ; on

ajoute 1 cc. d'acide acétique (1) au résidu de la distillation, que l'on ramène dans tous les ballons *au même volume* (40, 50, ou 60 cc.).

On rend les liquides bien homogènes par l'agitation et on verse une partie du contenu des ballons dans une série de petits tubes à essai de même capacité et de même diamètre, en ayant soin que le liquide arrive dans tous à la même hauteur ; puis, à l'aide d'un petit flacon compte-gouttes renfermant de l'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb en poussière très fine (2), on fait tomber dans chacun des tubes le même nombre de gouttes, après quoi on les retourne une fois ou deux, en bouchant l'ouverture avec le pouce. On dispose derrière les tubes une feuille de papier blanc, et on examine les teintes bleues obtenues en les comparant aux divers types. Le tube qui sert de témoin ne doit pas être coloré ; s'il l'était d'une façon sensible, l'opération aurait été mal conduite, et il faudrait la recommencer. En comparant les teintes à froid, on a déjà une bonne indication. Après cet examen sommaire, on chauffe tous les tubes jusqu'à l'ébullition, et on attend de 2 à 3 minutes avant de les examiner à nouveau (3). Si la coloration, dans un ou plusieurs tubes, était trop intense, on pourrait, en étendant d'eau le liquide primitif, obtenir des teintes comparables, et l'on aurait aussi une indication pour refaire un essai quantitatif plus exact.

Nous avions pensé qu'à l'aide d'un colorimètre, nous pourrions arriver à plus de précision, mais les résultats obtenus n'ont pas été très satisfaisants, et nous y avons renoncé.

Préparation des liqueurs types. Limite de la sensibitité. — Examinons, d'abord, le cas des solutions aqueuses de formol.

L'essai préliminaire qualitatif pourra se faire à chaud sans inconvénient, en présence d'un témoin (essai à blanc) dans les conditions que nous avons indiquées plus haut.

Lorsqu'on aura constaté la présence du formol, on préparera les liqueurs types pour l'analyse quantitative.

Nous nous servons, à cet effet, de notre solution de formol ayant donné à l'analyse 37 gr. 5 p. 100 en volume d'aldéhyde formique ; nous en prélevons 1 cc., dont nous faisons un litre à l'aide d'eau

(1) Si, par suite de la présence d'une trop grande quantité de base, il se manifeste un trouble, il suffit d'ajouter un peu d'acide acétique.

(2) 4 grammes par litre.

(3) Avant de conclure, on ajoute de nouveau du bioxyde de plomb dans les tubes ayant donné une coloration franchement bleue. Si, en effet, on se trouve en présence d'un grand excès de base, la coloration devient très intense.

distillée. Après avoir rendu la solution bien homogène, nous faisons trois prises d'essai : une de 3 cc., une de 6 cc. et une de 9 cc.

Au type de	3 cc. correspond	0 gr. 00112	de formol
»	6 cc. »	0 gr. 00225	»
»	9 cc. »	0 gr. 00337	»

Nous préparons, à l'aide de ces prises, trois flacons à la manière habituelle, en chauffant pendant 4 à 5 heures vers 60 degrés.

La limite de sensibilité correspond à 1 cc. 5, ce qui représente 0 gr. 00056 de formol.

On peut, si l'on veut, composer une gamme avec toute une série de teintes. On arrivera ainsi à une très grande approximation.

Précautions à prendre en présence de l'alcool. — Examinons le cas d'un liquide fortement alcoolique (eau-de-vie, marc, liqueur de fantaisie, etc.).

L'emploi de la chaleur devra être abandonné.

L'essai qualitatif se fera en prélevant 10 cc. du liquide, dont on prendra le degré alcoolique ; on préparera un flacon témoin avec de l'alcool pur de même titre. On complètera les deux flacons comme d'habitude, et on laissera la condensation se poursuivre à la température de l'air ambiant pendant 20 heures (1). Si l'essai qualitatif donne un résultat positif, on opérera de la façon suivante :

Dans le flacon témoin et dans ceux qui doivent contenir les liqueurs types, nous versons une quantité d'alcool pur telle qu'une fois ces flacons remplis, les liquides doivent avoir le même degré alcoolique que l'échantillon à analyser.

Exemple : L'échantillon marque 45° à l'alcoomètre. Nous avons prélevé 10 cc. de celui-ci et l'avons étendu à 50 cc., y compris l'acide acétique et la diméthylaniline.

L'alcool pur marque 90°. Donc, pour nous placer dans les mêmes conditions, nous prélevons 5 cc. d'alcool pur à 90°, et nous préparons nos flacons en les complétant comme à l'ordinaire.

Au lieu de faire la condensation à chaud, nous abandonnons les flacons pendant 20 heures à une température variant entre 15 et 20 degrés (température moyenne du laboratoire).

(1) Comme on le voit, nous sommes obligé, pour éviter certaines causes d'erreur, de diluer fortement les liqueurs alcooliques (environ au 1/5), avant d'opérer la condensation avec la diméthylaniline. Il résulte de ce fait une diminution de la sensibilité ; pour l'augmenter, nous soumettons 100 cc. de notre alcool à la distillation dans un appareil à colonne ; nous recueillons les 10 premiers cc. qui passent, et nous en prélevons 5 cc. (en général à 95°), que nous soumettons à l'analyse. (Nous avons ainsi environ la moitié du formol contenu dans 100 cc. du liquide à analyser). On peut ainsi retrouver des traces d'aldéhyde formique.

N.B. Il est très important de neutraliser et de distiller les liquides aussitôt la condensation terminée. Si l'on attendait pendant quelques heures, l'opération serait manquée, et tous les échantillons bleuiraient par le bioxyde de plomb. Cela prouve que, quand l'action de l'alcool et des matières organiques qu'il renferme est trop prolongé, la diméthylaniline se condense même à froid.

Dans bien des cas, il serait intéressant de faire usage de cette méthode concurremment avec l'essai au bisulfite de rosaniline, qu'on pratique généralement pour la recherche du formol. La coloration rouge n'indique, en définive, que la présence du groupe aldéhydique et ne donne aucune certitude sur la présence réelle de l'aldéhyde formique.

Si le liquide alcoolique renferme de l'aldéhyde éthylique, celui-ci exerce sur la réaction finale une influence fâcheuse. En présence de petites quantités d'aldéhyde éthylique, l'action exercée est peu considérable, mais de plus fortes proportions de cet aldéhyde sont très gênantes et il ne peut plus être question dans ce cas d'un essai quantitatif. Lorsqu'on se trouve en présence de grandes quantités d'aldéhyde éthylique, la réaction finale est entravée. En voici, croyons-nous, l'explication : l'aldéhyde éthylique et la diméthylaniline forment une combinaison instable, qui se détruit au moment de la distillation, en donnant un liquide brun qui masque la réaction.

Dosage du soufre dans les mattes, speiss, etc.

Par M. E. Zulaoga.

M. P. Truchot recommande, dans une note parue dans ce Recueil (1), l'emploi du brome pour effectuer l'oxydation complète du soufre dans les mattes, speiss, etc..

Quand l'opération de l'attaque par l'acide nitrique concentré ou par le chlorate de potasse et l'acide nitrique (si la matte contient beaucoup de soufre) est bien menée, il est rare d'observer cette agglomération de soufre dont parle M. P. Truchot.

Nous effectuons, sans le moindre inconvénient, le dosage du soufre dans ces produits, en suivant la méthode de Lunge avec quelques légères variantes ; cette méthode est connue de tous les chimistes métallurgistes et est, d'ailleurs, parfaitement bien décrite dans le *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, par Campredon, page 642.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 374.

M. Truchot ne tient pas compte du sulfate de plomb qui se forme quelquefois dans l'attaque de certaines mattes. Or, il est intéressant, parfois, de ne pas négliger ce facteur pour le dosage du soufre par la méthode indiquée.

Dans les usines mexicaines, après l'attaque, l'évaporation à siccité, etc., on dissout le sulfate de plomb dans l'acétate d'ammoniaque, pour le doser ensuite volumétriquement par le molybdate d'ammoniaque, qui donne, comme on le sait, un molybdate de plomb insoluble dans l'acide acétique (méthode Alexander).

On applique aussi, en Amérique, cette méthode au dosage direct du soufre ; après attaque par l'acide nitrique ou par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, on traite par le carbonate de soude, afin d'effectuer la décomposition du sulfate de plomb formé ; on filtre ; on acidifie légèrement par l'acide nitrique ; puis on précipite l'acide sulfurique par le nitrate de plomb, et on dose ensuite par la méthode volumétrique au molybdate.

Différenciation des sels de plomb et d'argent à l'aide de l'hyposulfite de soude.

Par M. J. Girard.

Souvent les chimistes cherchent à classer le plomb, l'argent et le cuivre dans une même famille chimique. Ils reconnaissent, il est vrai, que l'argent est monovalent, tandis que le cuivre et le plomb sont divalents, mais ils font remarquer, non sans raison, les grandes analogies qui existent entre les sels de plomb et les sels d'argent.

En effet, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont insolubles ; le chlorure de plomb est peu soluble, et l'iodure ne l'est pas du tout. Le sulfate de plomb est insoluble ; le sulfate d'argent est peu soluble ; les chromates et phosphates des deux métaux sont insolubles ; le sulfure de plomb se trouve, dans la nature, associé au sulfure d'argent, etc..

L'action de l'hyposulfite de soude différencie assez nettement certains de ces sels. A froid, il donne, avec l'acétate et l'azotate de plomb, un hyposulfite double de soude et de plomb soluble. On obtient, avec l'azotate d'argent, un précipité de sulfure d'argent.

En général, on sépare l'argent du plomb en précipitant à l'état de chlorure ; le chlorure de plomb est entièrement soluble dans l'eau bouillante ; le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque. Nous pourrions arriver au même résultat en formant des sulfates ; le sulfate de plomb est soluble à froid dans l'hyposulfite

de soude, tandis que le sulfate d'argent donne à froid un précipité de sulfure d'argent. On pourrait constater encore que l'hyposulfite double de soude et d'argent, obtenu par dissolution du chlorure, et l'hyposulfite double de soude et de plomb ont des formules et des propriétés bien différentes, etc., mais il est inutile d'insister sur une étude purement théorique et seulement curieuse.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Compte rendu du Congrès tenu à Copenhague en 1899 par l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux (*Méthodes à la poudre de peau pour le dosage du tannin assimilable*). — M. le Dr Paessler, de Freiberg, a étudié l'action du papier à filtrer sur les solutions astringentes à analyser ; il a employé comparativement le papier Schleicher n° 602 et le papier Schül n° 597, et il a constaté que la nature du papier exerce une action non négligeable sur les résultats.

D'après le Dr Willenz, d'Anvers, on peut éviter la fixation des matières tannantes par le papier à filtrer, si l'on a soin d'imprégner préalablement celui-ci avec une solution astringente et de le laver ensuite à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du tannin avec les sels de fer. Pour préparer ces filtres, M. Willenz traite le papier par une solution d'acide gallotannique à 5 p. 100, en présence d'une très petite quantité d'acide acétique et d'une trace d'un antiseptique sans action sur le tannin ; après huit jours de macération dans l'obscurité, le papier est lavé à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée, et il est ensuite desséché à la température ordinaire, à l'abri des poussières atmosphériques.

M. le Dr Paessler a recherché l'influence qu'exercent les diverses poudres de peau sur le dosage du tannin assimilable ; il a obtenu de bons résultats de l'emploi d'une poudre de peau contenant 10 p. 100 de papier à filtrer en poudre ; cette nouvelle matière fixante, préparée par la maison Mehner et Stransky, de Freiberg, convient bien pour charger les filtres cloches et donne des solutions limpides. Le prix de cette poudre est de 25 fr. le kilo ; on l'emploie à la dose de 7 à 8 gr. pour 0 gr. 10 de tannin en solution, avec une durée de macération d'une heure.

M. Paessler a encore étudié l'influence que peuvent exercer, sur le dosage du tannin par la méthode de filtration, la vitesse d'écoulement des filtres et la manière dont ils sont chargés avec

la poudre de peau. Les résultats obtenus par lui sont consignés dans le tableau suivant :

	Normalement chargé. 10 gouttes par min. durée : environ 2 h. 1/2. 0/0	Normalement chargé. 8 gouttes par min. durée : environ 3 h. 0/0	Normalement chargé. 4 gouttes par min. durée : environ 6 h. 0/0	chargé avec un grand excès et pressé 0/0	très peu chargé durée : 15 minutes 0/0
Subst. tannante.	48.59	48.49	47.90	47.89	41.56
Non-tannins solubles.......	12.02	12.12	12.71	12.72	19.05
Substances insolubles.......	24.89	24.89	24.89	24.89	24.89
Eau...........	14.50	14.50	15.50	14.50	14.50
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

M. Boegt, directeur du Laboratoire de tannerie de Copenhague, a constaté que la méthode par filtration et la méthode par agitation avec la poudre de peau ne donnent pas des résultats concordants.

M. Paessler signale les essais qu'il a faits pour rechercher l'influence que peuvent exercer, sur l'extraction des matières tannantes, la température et les divers modèles d'appareils à extraction. Il recommande l'appareil Soxhlet.

M. F. Jean fait remarquer que, dans les extracteurs du genre de l'appareil Soxhet, l'épuisement a lieu nécessairement à l'ébullition ; or, les Congrès antérieurs ont décidé qu'il y avait lieu de commencer l'extraction à 50 degrés et de ne pousser la température à 100 degrés qu'à la fin de l'opération, afin d'assurer l'épuisement complet.

M. le professeur Procter dit qu'on peut pratiquer l'épuisement avec l'appareil Soxhlet, dans les cas où l'on traite des matières tannantes ordinaires, dont le tannin n'est pas altérable à 100 degrés, mais il est important de commencer l'extraction à 50 ou 55 degrés, lorsque la substance à analyser contient, comme la canaigre, des matières amylacées.

M. Willenz exprime, à ce sujet, la même opinion que M. Procter ; il fait remarquer que les solutions doivent être faites de manière que 100 cc. de solution renferment 0,7 d'extrait sec ; c'est, d'ailleurs, ce qui a été décidé dans le deuxième Congrès.

M. Paessler a étudié l'influence de la température sur les solutions d'extrait de québracho ; à 10 degrés, il a trouvé 63,70 p. 100 d'extrait ; à 15 degrés, 65,60 p. 100 ; à 20 degrés, 66,20

p. 100, et à 25 degrés, 71,40 p. 100. Il demande donc que la réunion fixe la température à adopter.

M. Procter propose la température de 15 degrés et le refroidissement brusque. Ces propositions sont adoptées.

M. Procter donne connaissance d'une méthode qu'a publiée récemment le *Bulletin d'agriculture de Washington* et qui consiste à clarifier, au moyen du kaolin, les solutions astringentes destinées à la détermination de l'extrait total. Cette méthode n'est pas à recommander, attendu que le kaolin fixe des matières astringentes et des non-tannins, aussi bien que la silice et les terres siliceuses.

M. Procter propose de réserver pour le prochain Congrès l'examen de cette méthode ; cette proposition est adoptée, et la réunion décide de s'en tenir, jusqu'à nouvel ordre, aux résolutions votées dans le deuxième Congrès.

M. F. Jean estime que la réunion perd son temps en cherchant à améliorer et à perfectionner le procédé à la poudre de peau pour le dosage du tannin, qui donne aux tanneurs des résultats susceptibles de leur occasionner de sérieux mécomptes.

M. Henry Rau, dit M. F. Jean, est le premier qui ait signalé les causes d'erreurs qu'entraîne, pour le dosage du tannin, l'emploi de l'osséine et de la poudre de peau ; il a prouvé, par des expériences minutieuses, que toutes les matières pouvant fournir de la gélatine fixent des matières extractives, des pigments et de l'acide gallique.

M. F. Jean a fait des expériences avec d'autres substances, comme la soie décreusée, la gélatine insolubilisée au formol, le blanc d'œuf cuit, la laine décreusée, etc., et il a constaté que toutes ces substances fixent de fortes proportions d'acide gallique ; il y a donc lieu de renoncer à leur emploi pour la séparation et le dosage du tannin et de l'acide gallique.

Il y a encore lieu de tenir compte de la cause d'erreur résultant de la solubilité partielle de la matière animale pendant la macération ou la filtration ; les essais faits à ce sujet par M. Jean ont montré que la poudre de peau perd 0,024 de son poids après une macération de deux heures à 22 degrés dans l'eau distillée ; dans les liqueurs acides, la poudre de peau perd encore davantage.

Aux critiques qu'on peut à juste titre adresser à la méthode à la poudre de peau, en ce qui concerne l'absorption des non-tannins, on peut objecter, dit M. Jean, que, dans l'opération du tannage, le tannin n'est pas seul fixé par la peau ; que, par l'intermédiaire du tannin, des matières extractives, des non-tannins, nécessaires à la formation du cuir, se combinent à la peau et qu'il est juste de tenir compte, dans l'essai des extraits et des matières tannifères, de ces substances assimilables par la peau, puisqu'il est démontré qu'elles contribuent au tannage et que le

tannin pur donne de mauvais cuirs. Ces raisons seraient admissibles, s'il était démontré que la poudre de peau agit sur les solutions tannifiées comme le fait la peau en tripe dans les fosses ; celle-ci agit alors comme une membrane dans l'épaisseur de laquelle se passent des phénomènes d'endosmose et d'exosmose qui ne peuvent se produire avec une matière pulvérulente comme la poudre de peau, de sorte que la peau en tripe est apte à faire une sélection entre les matières dissoutes.

Il suffit, ajoute M. F. Jean, pour se rendre compte de l'inconvénient que présente l'emploi de la poudre de peau, de comparer les résultats obtenus en opérant avec elle et ceux que donne l'emploi du vermicelle de peau de lapin, préparation dans laquelle la peau a conservé sa structure anatomique ; en opérant avec une solution d'extrait de châtaignier, M. F. Jean est arrivé aux chiffres suivants :

	Poudre de peau	Vermicelle de peau de lapin
	—	—
Matières fixées....	22.50 p. 100	19.00 p. 100
Non-tannins......	8.04 »	11.50 »

Ces résultats montrent péremptoirement que les tissus dont la structure anatomique a été détruite mécaniquement n'agissent pas sur les solutions astringentes de même que la peau sous forme de membrane.

Il y aurait donc lieu, aux yeux de M. F. Jean, de renoncer à l'emploi de la poudre de peau et de la remplacer par des feuilles très minces de parchemin animal ; on aurait alors des résultats se rapprochant de ceux qu'on obtient dans la pratique industrielle.

(A suivre.) FERDINAND JEAN.

Dosage de faibles quantités d'arsenic dans les organes. — M. Armand GAUTIER (*Comptes rendus* du 4 décembre 1899). — La méthode généralement employée pour détruire les matières animales dans lesquelles on veut doser l'arsenic consiste à traiter la matière organique par un mélange d'HCl et de chlorate de potasse. Même en opérant au moyen d'une cornue fermée et à une température ne dépassant pas 50 à 60 degrés, il y a des pertes notables d'arsenic, entraîné à l'état de chlorure par les oxydes de chlore qui se forment ; c'est ce qu'a constaté M. A. Gautier pour la glande thyroïde.

M. A. Gautier opère de la façon suivante : sur 100 gr. de tissu frais, il verse de 30 à 60 cc. d'AzO^3H pur ; puis il ajoute 1 cc. de SO^4H^2 ; il chauffe dans une capsule de porcelaine, jusqu'à liquéfaction, puis épaississement ; il retire du feu et ajoute de 8 à 10 gr.

de SO^4H^2 pur ; il chauffe de nouveau ; il retire du feu et ajoute AzO^3H par petites portions, jusqu'à ce que, chauffant jusqu'au point où l'acide sulfurique émet d'épaisses vapeurs, il ne reste plus dans la capsule qu'un liquide brun à peu près incarbonisable à la température à laquelle SO^4H^2 commence à bouillir.

Dans certains cas (résidus urinaires, extraits de vins, et surtout glande thyroïde), la destruction est difficile, et les additions successives d'AzO^3H doivent être répétées plusieurs fois. Lorsque l'acide n'oxyde plus, on le chasse à chaud ; on laisse refroidir, et on ajoute encore un peu de SO^4H^2 ; puis on verse la liqueur brune dans 600 à 700 gr. d'eau distillée.

Il tombe au fond du vase une matière humique, très divisée, au-dessus de laquelle surnage une liqueur plus ou moins foncée ; on filtre cette liqueur ; on ajoute de 1 à 2 cc. d'une solution d'acide sulfureux, et on fait passer dans la liqueur, à chaud et pendant plusieurs heures, un courant d'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité de sulfure d'arsenic avec excès de soufre ; on recueille ce précipité ; on le lave sur le filtre et on place le filtre dans une capsule où l'on verse un peu d'eau ammoniacale (1 partie d'ammoniaque pour 20 parties d'eau) ; on laisse digérer pendant trente à quarante minutes, et on filtre ; on évapore le filtratum ; le résidu est oxydé par un mélange d'AzO^3H et SO^4H^2 ; on chauffe jusqu'à décoloration, en renouvelant, s'il est nécessaire, AzO^3H ; on élève la température jusqu'à l'apparition de fumées abondantes de SO^4H^2 ; on étend d'eau et l'on verse peu à peu dans l'appareil de Marsh.

Nouveau procédé d'essai du cyanure de mercure. — M. E. VINCENT. (*Journ. de pharm. et de chimie* du 15 décembre 1899). — Pour essayer le cyanure de mercure, on suit ordinairement une méthode qui consiste : 1° à précipiter le mercure à l'état de sulfure dans la solution de cyanure additionnée d'azotate de zinc en solution ammoniacale, à dissoudre le précipité dans l'eau régale et à doser ensuite le mercure ; 2° à doser le cyanogène à l'état de cyanure d'argent dans la liqueur débarrassée du mercure.

M. Vincent propose une méthode nouvelle, qui consiste à chauffer le cyanure de mercure avec de la chaux sodée ; le mercure, qui est mis en liberté à l'état métallique, est recueilli et pesé ; l'azote passe à l'état d'ammoniaque, qu'on recueille dans l'acide sulfurique titré. On dose ainsi simultanément le mercure et l'azote.

M. Vincent a comparé les résultats obtenus par son procédé avec ceux que donne le procédé ordinaire, et il a opéré sur deux échantillons de cyanure de mercure ; voici les chiffres qu'il a trouvés :

		Calculé pour Hg (C Az)[2]		Trouvé avec le procédé ordinaire.		Trouvé avec le procédé Vincent.	
1er échantillon	Hg	79.30	p. 100	78.50	p. 100	78.30	p. 100
—	Az	11.11	—	10.99	—	10.91	—
2e échantillon	Hg	79.30	—	78.30	—	78.40	—
—	Az	11.11	—	10.91	—	10.89	—

Dans la pratique, on n'a guère l'occasion d'essayer le cyanure de mercure, qu'on obtient facilement à l'état de pureté ; mais il n'en est pas de même des oxycyanures de mercure du commerce, dont les uns ont une composition qui les rapproche sensiblement du cyanure de mercure, tandis que d'autres sont des mélanges en proportions variables de cyanure de mercure et d'oxyde de mercure.

Dosage du glucose dans le sang. — M. CHASSAIGNE (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux* d'octobre 1899).— Afin de doser le glucose dans le sang, il faut, d'abord, coaguler les albuminoïdes ; M. Chassaigne emploie, à cet effet, le métaphosphate de soude, qu'a recommandé M. Denigès pour la coagulation des albuminoïdes du lait. Il opère de la manière suivante : il prend 50 cc. d'eau, dans laquelle il fait dissoudre à l'ébullition 5 gr. 70 de métaphosphate de soude ; après refroidissement, il complète 100 cc. ; il prend 25 cc. de cette solution, qu'il mêle à 100 cc. de sang, et il ajoute 5 cc. d'acide acétique ou, de préférence, d'acide chlorhydrique.

La coagulation est rapide ; une partie se fait à froid, et, en chauffant pendant deux minutes avec un bec Bunsen, la coagulation est complète ; M. Chassaigne filtre ; il lave le coagulum à l'eau bouillante, de manière à entraîner tout le sucre qu'il peut contenir ; il l'exprime dans un nouet ; il sature l'acide du filtratum et évapore celui-ci jusqu'à réduction à un volume égal à celui du sang primitif.

M. Chassaigne, après avoir ainsi préparé le sérum, dose le glucose au moyen de la liqueur ferrocyanurée de Bonnans (1) ; il prend les 25 cc. de cette liqueur qu'on emploie ordinairement ; il les porte à l'ébullition et il y verse ensuite goutte à goutte le sérum ; la teinte bleue va en s'affaiblissant et fait bientôt place à

(1) Le réactif de Bonnans se compose de trois solutions :
Solution A : Sulfate de cuivre pur, 35 gr. ; eau, 500 gr. ; acide sulfurique, 1 cc. ; on complète 1 litre.
Solution B : Sel de Seignette, 250 gr. ; eau, 500 gr. ; lessive de soude à 36°, 300 cc. ; on complète 1 litre.
Solution C : Ferrocyanure de potassium en solution à 5 p. 100.
On mélange 10 cc. de la solution A, 10 cc. de la solution B et 5 cc. de la solution C.

une couleur vert nickel ; celle-ci disparaît à son tour, pour faire place à une couleur jaune, puis à une couleur rouge brun, qui marque le terme final de la réaction ; il se forme, par refroidissement, un précipité gris verdâtre.

M. Chassaigne recommande de verser le sérum 20 gouttes par 20 gouttes, surtout lorsque la quantité de glucose qu'il contient est faible ; si l'on versait 5 gouttes à la fois seulement, l'opération serait plus longue et il y aurait des chances de reoxydation de l'oxyde cuivreux qui se forme.

Ce procédé au ferrocyanure est plus exact que celui à la liqueur de Fehling, attendu que, avec la liqueur de Fehling, il est difficile d'apprécier le terme de la réduction du réactif ; on est gêné par les traces d'albumine qui restent fatalement dans le sérum.

Recherche de la gélatine dans les pastilles et les pâtes de gomme. — M. le Dr P. CARLES (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux* d'octobre 1899). — M. Carles propose un procédé simple et rapide qui permet de reconnaître les pastilles de gomme fabriquées avec la gélatine ou renfermant de la gélatine.

A l'aide d'une longue épingle, on traverse de part en part une pastille, jusqu'à ce que celle-ci touche la tête de l'épingle ; on recourbe la pointe en crochet, et on l'accroche sur un verre rempli d'eau froide, de façon que la pastille soit en suspension dans le liquide ; au bout de quelques secondes, les vraies pastilles de gomme sont intégralement dissoutes ; si, au contraire, la pastille est composée intégralement de gélatine ou mélangée de gélatine, la gomme et le sucre, seuls, se dissolvent, et la gélatine persiste pendant plusieurs jours, en conservant la forme primitive de la pastille. L'essai peut être quantitatif.

Lorsque la pastille contient de la gélatine et qu'on chauffe légèrement le liquide, la gélatine se dissout, et il suffit d'ajouter au liquide une solution de tannin pour obtenir un précipité caractéristique.

L'essai est applicable aux pâtes pectorales.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de la silice du ferro-chrome et des minerais chromés. — M. G. TATE. (*Chemical News*, novembre 1899, p. 235). — 1 à 2 gr. de ferro-chrome ou du minerai chromé sont fondus avec environ six fois leur poids de

peroxyde de sodium dans un creuset de nickel. Le creuset et son contenu, après refroidissement, sont traités par l'eau dans une capsule en nickel. Le liquide alcalin ainsi obtenu contient le chrome et la silice à l'état de chromate et de silicate dissous, et tient en suspension les oxydes de fer et de nickel ; on le traite par HCl en quantité insuffisante pour neutraliser tout l'alcali, et on évapore à sec dans la capsule de nickel. Le résidu de l'évaporation est gratté des bords de la capsule pour le réunir aussi soigneusement que possible dans le fond de celle-ci, puis on y ajoute rapidement 40 cc. de SO^4H^2 concentré. On chauffe, pour éliminer les vapeurs d'HCl et d'acide chlorochromique, et la chaleur est maintenue jusqu'à production de fumées blanches de SO^4H^2, ce qui assure la complète déshydratation de la silice. On laisse refroidir pendant quelques minutes ; on verse dans la capsule une forte proportion d'eau, et le liquide trouble est transvasé dans une capsule de porcelaine. On fait bouillir pendant une demi-heure ou une heure jusqu'à complète dissolution des sulfates.

La silice insoluble est filtrée, lavée soigneusement, séchée, puis calcinée dans un creuset de platine et pesée. Elle est généralement blanche, mais contient souvent quelques milligr. d'oxydes métalliques entraînés, qui augmentent son poids ; celui-ci peut, néanmoins, être déterminé en traitant la silice impure par l'acide fluorhydrique et SO^4H^2 ; la perte de poids donne la proportion réelle de silice. H. C.

Dosage de l'acide borique par le procédé Jörgensen et séparation du borax de l'acide borique. — MM. BEYTHIEN et HEMPEL (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs u. Genussmittel*, novembre 1899, p. 842). — Les auteurs ont été amenés à vérifier l'exactitude du procédé Jörgensen à la suite d'un procès intenté à un commerçant. Le rapport de l'expert concluait à l'impossibilité de faire une détermination exacte de l'acide borique à moins de 30 p. 100 près.

D'après Jörgensen, on neutralise une solution aqueuse d'acide borique en présence de la phtaléïne du phénol. Cette solution reprend une réaction acide par l'addition de glycérine en quantité suffisante ; en titrant de nouveau cette dernière, à l'aide d'une solution alcaline, on peut en déterminer la richesse en acide borique. Il faut, au préalable, déterminer l'action de la solution alcaline par rapport à une solution d'acide borique de richesse connue.

D'après Honig et Spitz, la quantité de soude nécessaire à la neutralisation de l'acide borique, en présence de la glycérine, correspond à la combinaison hypothétique $NaBO^2$.

Les auteurs n'ont pas employé l'orangé de méthyle, recommandé par M. de Koninck, le virage n'étant pas assez net.

Deux solutions de soude ont été employées, l'une N/10, l'autre N/2; on emploie aussi deux solutions d'acide borique, dont l'une à 2 gr. par litre, et l'autre à 8 gr.. 50 cc. de la solution, renfermant 0,1 d'acide borique BO^3H^3, ont été neutralisés par la soude N/10 en présence de la phénolphtaléine ; puis, après addition de 25 cc. de glycérine pure, on ajouta de nouveau de la soude N/10 jusqu'à coloration rouge persistante.

Il fallut 15 cc. 8 de soude N/10. En opérant de la même manière, 50 cc. de la solution n° 2, renfermant 0 gr. 4 de BO^3H^3, ont demandé exactement 12 cc. de soude N/2.

Afin de bien éprouver la valeur de la méthode, les auteurs ont fait des déterminations d'acide borique, sur du borax ($B^4O^7Na^2 + 10H^2O$) et de l'acide borique chimiquement purs, ainsi que sur un mélange des deux produits. Les solutions, après avoir été neutralisées par le carbonate de soude, furent rendues acides par SO^4H^2, puis chauffées pendant quelque temps vers 70 degrés, pour chasser CO^2. Après refroidissement, on neutralisa par la soude, on ajouta de la glycérine et on procéda au titrage.

Dans d'autres essais, le mélange de borax et d'acide borique fut évaporé après addition de soude et de carbonate de soude, puis calciné. On reprit par SO^4H^2 étendu, et on acheva le titrage comme ci-dessus.

Dans tous ces essais, que l'on chauffe légèrement ou que l'on calcine, on retrouve à très peu de chose près tout l'acide borique. La plus forte perte observée fut de 1,66 p. 100, ce qui est tout à fait minime, si l'on considère la petite quantité de matière soumise à l'analyse.

Essais pratiques. — Un poids connu de viande, convenablement hachée, a été mélangé avec un volume déterminé d'une des solutions d'acide borique. La viande ainsi préparée fut introduite dans un grand matras et immergée complètement dans l'eau ; on rendit la solution franchement alcaline. On chauffa pendant quelques heures et on filtra ; on épuisa ainsi à 3 reprises avec de l'eau. Les solutions filtrées, réunies, furent évaporées à sec, et on incinéra le résidu, qui fut repris par SO^4H^2. On chauffa suffisamment pour se débarrasser de CO^2, et, après refroidissement, on neutralisa exactement après avoir ajouté de la phtaléine.

On versa dans le liquide (environ 50 cc..) 25 cc. de glycérine, puis on titra à l'aide de la soude N/10 ou N/2. La fin de la réaction est rendue plus sensible par l'addition d'alcool éthylique.

Les résultats obtenus par ce procédé sont très satisfaisants. Les plus grands écarts observés, sur une très grande série d'essais, furent de 5 p. 100 en moins et de 1,67 p. 100 en plus. Ces écarts sont d'autant plus grands que la proportion d'acide borique employée est plus faible. L'addition d'un excès notable de soude, au début de l'opération, a été reconnue indispensable, car, faute de

prendre cette précaution, les pertes en acide borique pendant l'incinération seraient considérables.

Les auteurs ont expérimenté la méthode de Thomas et S. Gladding, laquelle consiste à entraîner l'acide borique par la vapeur d'alcool méthylique. Cette méthode fournit de bons résultats, mais elle est d'une exécution moins rapide que la précédente.

Séparation du borax de l'acide borique. — Dans certaines conserves, on emploie simultanément le borax et l'acide borique ; les auteurs ont essayé d'entraîner l'acide borique par la vapeur d'alcool méthylique, pensant ainsi le séparer du borax ; les résultats ne répondirent pas à leur attente, car l'acide borique combiné du borax fut, lui aussi, entraîné en grande partie (jusqu'à 80 p. 100 de l'acide combiné), et cela, même en solution fortement alcaline. Les auteurs ont pensé qu'en trouvant un dissolvant convenable de l'acide borique, il serait facile de déterminer rapidement l'acide borique libre et le borax. Leur idée était : 1° de faire une détermination de l'acide borique total contenu dans le mélange ; 2° d'évaporer à sec une autre portion du mélange et d'en extraire l'acide borique par un dissolvant approprié; 3° de faire une détermination d'acide borique dans le borax restant.

La différence entre ces deux titrages permettait d'avoir l'acide borique libre. Les auteurs, après de nombreuses recherches, ont fini par trouver un excellent dissolvant de l'acide borique qui est l'acétone ; ils publieront prochainement les résultats de leurs recherches. J. W.

Dosage de l'oxyde de fer par réduction avec l'hyposulfite de soude et titrage à l'iode. — M. T. MORTON. (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1899, 21, 177). — On dissout 0 gr. 2 de l'oxyde dans HCl ; on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on dilue avec 800 cc. d'eau récemment bouillie.

On ajoute ensuite une goutte de rhodaniate de potasse et on verse dans la solution 50 cc. d'hyposulfite N/10. On laisse reposer jusqu'à décoloration complète, et on dose l'hyposulfite en excès à l'aide d'une solution d'iode N/10. C. F.

Recherche de l'extrait de réglisse dans le vin. — M. G. MORPURGO (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1899, p. 266). — La présence de l'ammoniaque et de la glycyrrhizine permet de déceler la falsification du vin par le suc de réglisse. Pour rechercher l'ammoniaque, on introduit, dans un matras d'Erlenmeyer, 3 à 4 gr. de magnésie calcinée; on ajoute 20 cc. du vin à essayer, et on bouche avec un bouchon de liège, auquel est fixé un papier rouge de tournesol mouillé. Au bout d'une minute, le tournesol bleuit ; la réaction est facilitée par une légère élévation de température.

Pour la glycyrrhizine, on évapore à consistance pâteuse un mélange de 100 à 200 cc. de vin, acidulé par l'acide citrique, avec du talc ou de la silice; on reprend cet extrait par l'alcool à 80°, et, après quelques heures de repos, on filtre et on évapore à faible volume le liquide filtré; le résidu, dissous dans l'alcool et filtré, est mélangé à 2 volumes d'éther; si le vin contient de la réglisse, le mélange se trouble et laisse déposer des flocons, qui se prennent en une masse de saveur douce, solubles en brun verdâtre dans l'ammoniaque. A. D.

Recherches sur le rancissement du beurre. — M. AMTHOR (*Journ. de pharm. de Liège* d'avril 1899, p. 113, d'après *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1889, p. 10). — Si le beurre rance se distingue suffisamment par ses propriétés organoleptiques, il est difficile d'indiquer à quels caractères chimiques on reconnaît un beurre altéré par le rancissement. Les causes de cette altération sont encore discutées; elle serait due, suivant les uns, à l'action de bactéries, tandis que, pour d'autres, elle résulterait de l'action de l'oxygène et de la lumière.

Kottstörffer a prétendu qu'il existe une relation entre l'acidité du beurre et le degré de rancidité; Virchow est d'un avis différent. Schweissinger estime que la rancidité n'est pas en rapport avec la teneur en acides volatils et V. von Klichi dit qu'un beurre, exposé à chaud à l'action des rayons lumineux, peut rancir sans devenir acide.

Duclaux ne croit pas à l'intervention des bactéries dans le rancissement, et il pense que, sous l'influence de l'oxygène, surtout à la lumière, les glycérides se dédoublent en glycérine et acides gras. Il se forme ensuite de l'acide oxyoléique, de l'acide formique et de l'anhydride carbonique. L'eau favoriserait ce dédoublement, et les glycérides des acides volatils résisteraient moins à la décomposition que les glycérides d'acides fixes.

Spaeth exprime un avis analogue, le rancissement n'étant, pour lui, qu'un phénomène d'oxydation. Les acides non saturés, et notamment l'acide oléique, seraient oxydés avec formation d'acides moins riches en carbone; il se produirait aussi des aldéhydes et des cétones; les acides volatils augmenteraient.

Moyen a constaté que, par le rancissement, l'indice d'acidité, l'indice de saponification et les acides volatils augmentent tandis que l'indice d'iode diminue.

Les beurres rances exhalant une forte odeur d'éther butyrique, M. Amthor a cherché à constater la présence de cet éther dans le beurre frais de crême douce, le beurre frais de crême acide, et dans les mêmes beurres après rancissement. Il a également recherché les acides libres. Il faisait passer un courant de vapeur dans 10 gr. de beurre et recueillait environ 500 cc. de liquide. Les acides volatils étaient titrés au moyen d'une solution alcaline

déci-normale ; après saturation, il ajoutait 50 cc. de cette solution et faisait bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux. Il déterminait ensuite l'excès d'alcali, de façon à connaître l'indice d'éther.

Les expériences de l'auteur montrent que le beurre frais de crême acide renferme du butyrate d'éthyle, tandis qu'il n'en existe pas dans le beurre frais de crême douce. La recherche de l'alcool éthylique, après saponification des produits volatils, permettrait donc de distinguer le beurre de crême acide du beurre de crême douce.

Par le rancissement, il se forme des acides volatils et des éthers, spécialement du butyrate d'éthyle, et l'alcool éthylique qui donne naissance à ce dernier, résulte vraisemblablement d'une fermentation du sucre de lait. Il serait donc possible de définir chimiquement le beurre rance en étudiant cette formation d'acides et d'éthers.

Ces observations ne s'appliquent pas aux autres graisses.

G. S.

Dosage de l'indican urinaire. — M. E. WANG (*Zeits. f. physiol. Chemie*, t. XXV, p. 406). — L'auteur prend 300 cc. d'urine (50 ou 25 cc. suffisent quand l'urine est riche en indican), qu'il précipite par 25 ou 50 cc. d'une solution d'acétate de plomb à 20 p. 100 ; il traite 250 cc. du filtratum par un égal volume d'un mélange de 1 litre d'HCl de densité = 1.19 avec 2 gr. de perchlorure de fer, qui transforme l'indican en indigo ; il agite le mélange avec du chloroforme, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se colorer (deux ou trois épuisements d'une minute suffisent ordinairement avec 30 cc. de chloroforme chaque fois) ; il évapore les liqueurs chloroformiques, et il fait digérer le résidu pendant vingt-quatre heures avec 3 à 4 cc. de SO^4H^2 concentré ; il étend d'eau la solution sulfurique, et il titre au moyen d'une solution étendue de permanganate de potasse, jusqu'à disparition complète de la coloration bleue, puis verte. (La solution étendue de permanganate de potasse est préparée de la manière suivante : on fait, d'abord, une solution mère contenant environ 3 gr. de sel par litre, qu'on titre avec une solution d'acide oxalique ; si 1 cc. de permanganate oxyde p d'acide oxalique, il oxydera $p \times 1$ gr. 04 d'indigo ; cette solution mère, qui se conserve bien à l'obscurité, sert à préparer la solution étendue servant au dosage ci-dessus indiqué ; on en prend 5 à 6 cc., qu'on étend à 200 cc. ; 1 cc. de cette solution correspond à environ 0 gr. 00015 d'indigo.)

Nouvelle méthode d'extraction des alcaloïdes. — MM. H. M. GORDIN et A. B. PRESCOTT (*Pharm. Journ.*, 1899, p. 331). — Les auteurs recommandent la nouvelle méthode générale suivante pour l'extraction des alcaloïdes : on met dans un

petit vase à large ouverture et à fond rond de 1 à 4 gr. de la substance finement pulvérisée. A l'aide d'un pilon, la poudre est réduite en pâte avec le mélange suivant :

Ammoniaque	5 volumes
Alcool à 90°	5 —
Chloroforme	10 —
Ether	20 —

Le magma est ensuite recouvert de 4 ou 5 fois son volume par le liquide précédent. On bouche le vase hermétiquement et on agite fréquemment le mélange. Au bout de 4 à 5 heures, on expose le tout à l'air, pour évaporer le liquide et enlever tout le gaz ammoniac ; on favorise l'évaporation par une agitation continuelle. Cette dernière opération dure environ deux heures. On la complète en plaçant le vase pendant 4 à 5 heures, dans une cloche à dessiccation, au dessus de SO^4H^2. Le résidu est alors additionné de 4 à 5 fois son poids de chlorure de sodium ; le mélange est ensuite épuisé dans un petit percolateur muni d'un robinet, avec un dissolvant convenable, comme le chloroforme. On continue cette lixiviation, jusqu'à ce que quelques gouttes de chloroforme, évaporées, laissent un résidu qui, repris par l'eau, ne donne pas de précipité par le réactif de Wagner.

La liqueur chloroformique est réduite à un petit volume par évaporation à 30 degrés ; on ajoute 10 cc. d'eau acidulée et quelques cc. d'éther ordinaire ou d'éther de pétrole, nécessaire pour couvrir la solution aqueuse. Le tout est agité jusqu'à ce que la liqueur éthérée surnageante soit évaporée. On filtre le liquide restant et on lave à l'eau acidulée le vase et le filtre. La liqueur filtrée est une solution très peu colorée d'alcaloïde, qui peut être traitée par les méthodes ordinaires de dosage.

Huile de croton. — M. DULIÈRE (*Annales de pharmacie de Louvain* de juin et juillet 1899). — Nous publions ci-dessous les conclusions d'un long travail de M. Dulière.

Le critérium de l'huile officinale de croton peut se résumer dans les données suivantes :

Densité à 15 degrés	0.9437
Densité à 100 —	0.8874
Solubilité dans l'alcool à 92°	1 pour 63
Température critique de dissolution ...	54 degrés 8
Indice de réfraction Zeiss	75.5 à 22 degrés.
— — Amagat et Jean	35 à 22 —
— d'acidité selon Bürstyn	21.8
— de saponification	215.6
Consistance du savon de soude	Molle.
Point de solidification des acides gras.	16 degrés 4 à 16 degrés 7

Indice de Reichert-Meissl	12.1
— d'iode de l'huile	100.37 à 101.91 après 2 heures.
— —	103.64 à 104.29 après 12 heures.
— d'iode des acides gras	111.23 à 111.76 après 2 heures.
— de brome-soude	40.5 à 41.5
— d'acétyle	38.64

L'huile extraite à l'aide de l'éther de pétrole et l'huile exprimée à froid sont semblables à l'huile officinale ; les huiles obtenues par expression à chaud ou en traitant par l'éther les semences non décortiquées diffèrent de l'huile officinale par leur coloration, leur acidité et leur solubilité dans l'alcool absolu, mais leurs principales constantes chimiques concordent avec les chiffres de l'huile officinale.

Le procédé Bénédikt et Ulzer, pour la détermination de l'indice d'acétyle des acides gras, est défectueux et peut donner lieu à de graves erreurs ; le procédé préconisé par Lewkowitsh, en opérant sur les glycérides naturels, donne, au contraire, des résultats très exacts.

La recherche de l'huile de ricin, basée sur la transformation de l'acide ricinoléique en acide sébacique, est très sensible quand elle est bien menée, mais elle n'est pas quantitative.

La fixité de l'indice d'acétyle des corps gras permet, grâce à l'écart considérable existant entre les chiffres fournis par les huiles de croton et de ricin, de doser cette dernière avec beaucoup d'exactitude.

La recherche des hydrocarbures, qui souillent souvent l'huile de croton, se fait bien en entraînant ceux-ci par un courant d'eau ; le dosage de ces hydrocarbures peut être déduit de l'indice de saponification.

Dosage de la saccharine. — M. EMMET REID (*American Chemical Journal*, 1899, p. 461). — Il y a plusieurs années, MM. Remsem et Burton ont démontré que les acides étendus, chauffés en présence de la saccharine, la transforment en sel ammoniacal de l'acide orthosulfobenzoïque, tandis que son isomère para n'est pas influencé dans ces conditions. L'auteur a établi sur ce fait une méthode de dosage de la saccharine. L'acide chlorhydrique étendu est celui qui donne les meilleurs résultats ; on opère de la façon suivante : 0 gr. 650 de saccharine sont placés dans une fiole d'environ 100 cc. de capacité et traités par 50 cc. d'HCl dilué, obtenu en prenant :

Eau	880 gr.
Acide chlorhydrique concentré	120 gr.

La fiole est fermée au moyen d'un bouchon traversé par un tube d'environ 8 millimètres de diamètre, sur 45 centimètres de

long. On chauffe au bain de sable pendant deux heures, puis on retire du feu, et le liquide est évaporé à 10 cc. ; on dilue ; on lave la fiole d'attaque et on place tous les liquides réunis dans un appareil à distillation d'ammoniaque ; on ajoute 20 cc. de solution de soude, contenant 0 gr. 5 de soude caustique dans 1 cc.. L'ammoniaque distillée est reçue dans un volume déterminé d'acide titré. On détermine ensuite l'acide restant avec une solution titrée de potasse, en employant, comme indicateur, quelques gouttes de teinture de cochenille. De la quantité d'ammoniaque trouvée, on peut très aisément déduire la teneur en saccharine.

H. C.

Modification apportée au dosage des sucres. — MM. TRAPHAGEN et COBLEIGH (*Jour. of. Amer. chem. Soc.*, 1899, p. 369). — La modification apportée par les auteurs repose sur la détermination volumétrique du cuivre réduit. 100 cc. d'une solution de Fehling sont étendus avec 100 cc. d'eau et chauffés au bain-marie ; on y ajoute un poids de sucre ou de glucose pur, approximativement égal à celui que l'on suppose être présent dans l'échantillon à analyser. L'opération précédente est répétée d'une façon similaire avec l'échantillon à analyser. L'oxyde cuivreux précipité dans chacun des cas est filtré sur un entonnoir garni d'amiante ; après un lavage suffisant, l'oxyde est transvasé au moyen d'une fiole à jet et d'une spatule de platine dans chacun des vases ayant servi à la précipitation. On ajoute à l'oxyde cuivreux 50 cc. d'une solution de sulfate ferrique saturée dans SO^4H^2 à 30 p. 100. L'oxyde se dissout ; on filtre sur les entonnoirs primitifs, pour enlever tout ce qui peut y rester d'oxyde cuivreux, puis on titre au permanganate. La fin de la réaction est très facile à saisir et la méthode donne des résultats parfaitement comparables.

H. C.

Réaction colorée de l'alcool vinylique. — M. E. RIMINI (*Gazzetta chimica italiana*, 1899, p. 399). — D'après Poleck et Thummel, l'éther contient toujours des traces d'eau oxygénée et d'alcool vinylique. On peut reconnaître cet alcool en traitant l'éther par l'oxychlorure de mercure, qui donne un précipité blanc de vinyloxychlorure de mercure.

L'éther peut être débarrassé de cette impureté, soit par distillation sur un alcali, qui décompose l'alcool vinylique, soit par addition de quelques gouttes de phénylhydrazine, qui le retient.

L'éther qui renferme de l'alcool vinylique donne, avec HCl à 1.19, une coloration bleu violacé intense, peu stable et devenant à la longue brun foncé. La présence de l'alcool vinylique dans l'éther est liée à celle de l'eau oxygénée.

D'après Schaer, il y aurait oxydation lente au contact de l'air, d'après l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > O + O^2 = \begin{matrix} CH^2 = CH.OH \\ CH^2 = CH.OH \end{matrix} + H^2O^2$$

Éther — Alcool vinylique — Eau oxygénée

D'après Richardson, l'oxygène de l'air, se fixant sur l'éther humide, donnerait de l'eau oxygénée sous l'influence de la lumière.

Dunstan et Dymond ont combattu cette hypothèse, en démontrant qu'un éther purifié n'est plus capable de s'oxyder et de produire de l'eau oxygénée.

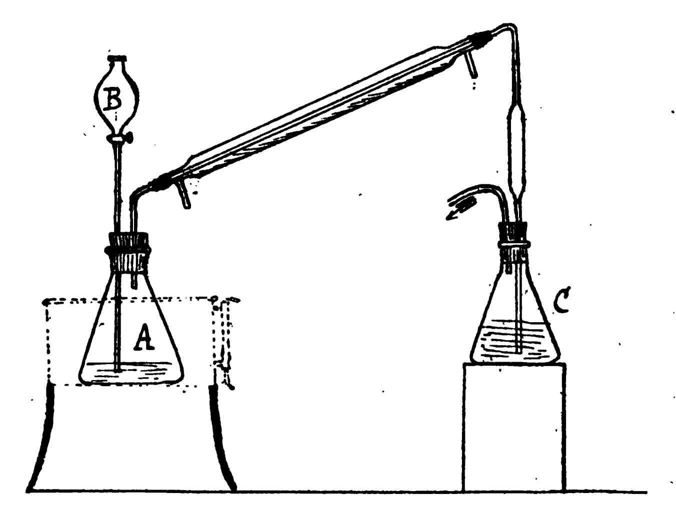
Ce n'est peut-être pas tout à fait exact, et l'hypothèse de Richardson peut être la vérité, si l'on admet que l'eau oxygénée sert au fur et à mesure de sa formation à la production d'alcool vinylique :

$$(C^2H^5)^2O + 2\,H^2O^2 = 2\,(CH^2 = CH.OH) + H^2O$$

Éther — Alcool vinylique

Un éther très pur, conservé pendant quatre mois à l'air et à la lumière, renfermait de l'alcool vinylique et ne contenait pas trace d'eau oxygénée. A. D.

Nouvelle méthode de dosage du phénol commercial. — M. le Dr S. B. SCHRYVER (*The Chemist and Druggist*,



1899, p. 918). — Cette méthode est basée sur une réaction indi-

quée par Tilleley : action de l'amidure de sodium sur un alcool ou un phénol.

$$Na\ AzH^2 + C^6H^5\ OH = NaO.\ C^6\ H^5 + AzH^3$$

L'auteur utilise, pour cette réaction, l'appareil représenté ci-contre. Environ 1 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé est placé dans la fiole A, avec 50 à 60 gr. de benzine. Ce mélange est chauffé pendant une dizaine de minutes au bain-marie, tout en faisant traverser l'appareil par un courant d'air exempt d'acide carbonique. Cette première opération a pour but d'entraîner l'excès d'ammoniaque que contient toujours l'amidure. Cela fait, on place dans la seconde fiole C, 20 cc. de $SO^4\ H^2$ normal. Puis le phénol à titrer est pésé : on le dissout dans six fois son poids de benzine, et on l'introduit dans la fiole A, au moyen de la boule à brôme B ; on ne le laisse s'écouler que goutte à goutte ; on rince ensuite avec un peu de benzine, et on continue à faire passer l'air jusqu'à absorption complète de l'ammoniaque. La quantité d'acide normal restant libre après l'expérience est déterminée par un titrage ; la différence indique celle combinée à l'ammoniaque.

Cette méthode est très exacte ; le point principal à observer est d'employer, comme dissolvant, de la benzine exempte de thiophène ; celle-ci, d'ailleurs, peut être remplacée soit par du toluène, soit par du xylène.

L'amidure de sodium s'obtient très facilement en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du sodium. H. C.

Recherche de l'amidon de maïs dans la farine de blé. — M. BAUMANN (*Zeits. f. Unt. der Nahrungs und Genussm.*, 1899, p. 27). — La lessive de potasse à 1,8 p. 100 agit différemment sur l'amidon de blé et sur l'amidon de maïs.

On agite environ 0 gr. 1 de farine dans un verre avec 10 cc. de potasse à 1,8 p. 100 ; après 2 minutes, on ajoute 4 à 5 gouttes de HCl à 25 p. 100 (le liquide doit rester alcalin), et on agite ; l'amidon de blé se gonfle complètement, tandis que l'amidon de maïs reste tel quel. On peut, par ce procédé, reconnaître 1 à 2 p. 100 d'amidon de maïs. La farine de seigle se gonfle plus encore que celle de blé. C. F.

Détermination de la valeur d'une poudre insecticide. — M. ED. DOWZARD (*The Chemist and Druggist*, 10 juin 1899, p. 936). — La valeur d'une poudre insecticide dépend de son action sur les insectes. L'essai physiologique, en opérant sur des cafards, n'est pas cependant toujours très exact et peut donner des résultats très variables. C'est pourquoi l'auteur recommande d'y joindre un essai chimique, basé sur la proportion de substance soluble dans l'éther contenue dans l'échantillon.

Essai chimique. — 2 gr. de poudre insecticide sont traités par 50 cc. d'éther, dans un vase bien bouché, et ce mélange est agité plusieurs fois pendant deux heures; au bout de ce temps, on prélève 25 cc. d'éther clarifié (ce qui représente 1 gr. de poudre), et on évapore dans un récipient taré, puis on pèse.

Essai physiologique. — 2 gr. de l'échantillon sont placés dans un vase; on y introduit ensuite un cafard et on note le nombre de minutes après lesquelles l'insecte cesse de vivre.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec douze échantillons de poudre insecticide :

Nos des échantillons.	Essai physiologique.	Extrait éthéré.
1	4 minutes	8,4
2	5 —	7,6
3	5 —	7,4
4	5 —	6,6
5	5 —	6,4
6	5 —	5,6
7	5 —	5,4
8	5 —	5,0
9	7 —	3,2
10	8 —	4,2
11	12 —	3,0

Des résultats précédents on peut conclure que la valeur d'une poudre insecticide est proportionnelle à la quantité de substance soluble dans l'éther, et de l'essai physiologique seul on ne peut conclure avec sécurité, car plusieurs facteurs entrent en jeu, comme l'âge, la santé, la taille, l'endurance, etc. des insectes. En général, une bonne poudre insecticide doit donner environ de 5 à 9 p. 100 de substance soluble dans l'éther. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Les hydrates de carbone, par le Dr B. Tollens, professeur à l'Université de Göttingen, traduit de l'allemand par Léon Bourgeois, répétiteur à l'Ecole polytechnique, assistant au Muséum. — 1 vol. de 771 pages, avec 24 figures (Vve Dunod, éditeur, 43, quai des Grands-Augustins, Paris). — Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 25 fr. — Le travail de Tollens est un de ceux qui, en raison de la compétence de l'auteur, méritent de faire partie de la bibliothèque des chimistes qui s'intéressent aux questions des sucres.

Il avait d'abord paru dans le *Handwœrterbuch der Chemie* de A. Ladenburg, puis sous forme de deux petits volumes en 1888 et en 1895. La traduction qui en a été faite par M. Bourgeois est très clairement présentée. Les questions pratiques et industrielles, comme la fabrication du

sucre, n'y ont pas été négligées, et, d'autre part, le lecteur sera heureux de trouver rassemblées, au début de la seconde partie, les vues sur la constitution des glucoses et de leurs dérivés, la théorie du carbone asymétrique et son application aux formules stéréochimiques de ces divers sucres. Il verra comment les travaux de MM. Em. Fischer, Kiliani et autres chimistes éminents ont permis d'effectuer la synthèse totale de composés tels que le glucose proprement dit et ses isomères, de transformer un glucose quelconque en un autre renfermant, soit le même nombre, soit un nombre différent d'atomes de carbone.

L'ouvrage est divisé en deux parties, qui correspondent aux deux volumes de Tollens, et il est fort intéressant de les comparer afin de se rendre compte des progrès accomplis dans cette partie de la la chimie organique dans l'intervalle de 6 ans qui a séparé la publication de ces deux parties.

Nous ne saurions donner rapidement ici l'analyse des sujets complexes traités dans ce volume, dont nous conseillons vivement la lecture à ceux qu'intéressent les matières sucrées. La partie bibliographique, qui occupe une soixantaine de pages à texte serré, à la fin de l'ouvrage, facilitera les recherches de ceux qui voudraient, pour l'étude spéciale de certains points, se reporter aux travaux originaux.

Matières odorantes artificielles, par G.-F. Jaubert. ; 1 vol. de 189 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — La première matière odorante artificielle fabriquée en grand, vers 1855, fut la nitrobenzine ou essence de mirbane : peu après lui succéda l'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères artificielle, puis la série des parfums synthétiques résultant des travaux de Tiemann, en Allemagne, et de de Laire, en France, travaux inaugurés par la synthèse de la vanilline et continués par la découverte de l'ionone ou essence de violette artificielle.

Dans un autre domaine de la chimie, Bauer trouvait le musc artificiel, et, de différents côtés, on entreprenait la fabrication de l'héliotropine ou essence d'héliotrope artificielle. Ce léger aperçu de l'activité développée depuis quelques années par les chimistes de tous les pays, travaillant au vaste champ des matières odorantes artificielles, montre, d'une façon évidente, que ces dernières, pour ainsi dire inconnues il y a un quart de siècle, occupent aujourd'hui, tant dans la science que dans l'industrie, une place considérable.

La fabrication synthétique des parfums s'est développée d'abord lentement, mais ces dernières années ont été fécondes en travaux parfois contradictoires et un peu dispersés.

M. Jaubert s'est imposé la tâche de dégager de tous ces documents les points les plus intéressants et de faire un choix parmi les nombreuses hypothèses soumises à la discussion et qui ont résisté à l'expérience.

Dans cet Aide-mémoire, M. Jaubert s'est notamment étendu sur les matières odorantes halogénées ou nitrées, sur les matières odorantes aldéhydiques, oxyaldéhydiques (à l'exception de la vanilline, traitée dans un autre volume de l'Encyclopédie Léauté) et dialdéhydiques ; enfin, tout un chapitre est consacré aux matières odorantes phénoliques.

Ce livre est appelé à rendre de véritables services tant au savant qu'à l'industriel.

Traité pratique d'analyse chimique et micrographique des vins, par J. Roussel, pharmacien de 1re classe. — 1 vol. de 174 pages, (au laboratoire de l'auteur, 2, rue du Cherche-Midi). Prix : 3 fr. — Ce livre a été écrit par un praticien et renferme tout ce qu'il est nécessaire que les analystes connaissent pour se livrer à l'étude pratique des vins.

Il comprend trois parties : Analyse chimique, biologie et législation.

Dans la préface qu'il lui a consacré, M. Baucher appelle plus particulièrement l'attention des lecteurs sur la seconde partie.

« Malgré son titre modeste, dit-il, ce traité expose clairement des idées encore nouvelles que nous partageons entièrement, notamment celles relatives à l'extension de l'emploi du microscope dans l'analyse des vins.

« Comme pour l'eau et la bière, cet instrument devient, en effet, chaque jour de plus en plus indispensable dans les analyses chimiques, et les renseignements qu'il fournit doivent, dès maintenant, figurer dans tout bulletin d'analyse complète des vins, au moins à titre d'indication, en attendant les acquisitions positives qui ne peuvent manquer de se produire sur cette importante question ».

Dans le volume de M. Roussel, non seulement cette partie biologique est intéressante, mais la partie analytique, fort documentée, est appelée à rendre aussi des services aux praticiens.

Le cidre, par X. Rocques. — 1 vol. de 171 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Bien que la fabrication du cidre fût une industrie intéressante pour nos agriculteurs, ceux-ci s'étaient, jusqu'à ces dernières années, fort peu souciés de se conformer aux progrès de la science ; l'alarme a été donnée, et, en France, les fabricants de cidre commencent à se préoccuper des améliorations dont les Allemands, les Autrichiens et les Suisses ont pris l'initiative.

Ceux de nos cultivateurs qui voudront fabriquer du cidre d'après des données scientifiques permettant d'obtenir une boisson saine, de bon goût et de bonne conservation, liront avec fruit le petit volume que vient de publier M. Rocques, secrétaire de la rédaction de ce Recueil. Ils y trouveront, tout d'abord, des renseignements relatifs à la culture des fruits à cidre (poires et pommes). Le 3e chapitre leur enseignera les moyens de préparer le cidre ; ce chapitre est certainement l'un des plus intéressants de l'ouvrage, car c'est celui dans lequel l'auteur parle de la préparation des moûts, compare le procédé par pressurage à celui par diffusion, indique les précautions à prendre pour assurer une bonne fermentation et signale le profit qu'on peut retirer de l'emploi des levûres sélectionnées.

Dans le 4e chapitre, l'auteur traite des maladies du cidre ; le 5e et 6e chapitre sont consacrés à son analyse et à sa composition ; dans le 7e chapitre, M. Rocques énumère les fraudes auxquelles le cidre est sujet et les moyens de les caractériser.

Les deux derniers chapitres de l'ouvrage sont intitulés : *L'industrie du cidre en Allemagne* et *L'industrie de la dessiccation des pommes et des poires*.

Nous sommes assurés du succès réservé au petit volume, essentiellement pratique, que vient de publier notre dévoué secrétaire. C. C

Dictionnaire des combinaisons du carbone, par RICHTER (Le Soudier, libraire, 174, boulevard Saint-Germain, Paris). — Prix du fascicule : 2 fr. 25.— Nous avons annoncé, dans le numéro d'octobre 1899 de ce Recueil, la publication par fascicules du *Dictionnaire des combinaisons du carbone* de Richter, qui doit mentionner 65.000 corps environ. Dans les six premiers fascicules, on trouvait les composés contenant 7 atomes de carbone ; les nouveaux fascicules parus (de 7 à 28 inclusivement) conduisent jusqu'à C^{18}, combiné avec 3 éléments.

C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le timbre des bulletins d'analyse. — Nous avons annoncé, dans le numéro de janvier de ce Recueil, que le Tribunal civil du Havre avait fait bonne justice des prétentions de l'Administration du timbre, qui avait manifesté l'intention d'obliger les chimistes à rédiger leurs bulletins d'analyses sur papier timbré, et nous avons promis de faire connaître à nos lecteurs le jugement rendu le 21 décembre 1899, jugement qui constitue un véritable succès pour le *Syndicat des chimistes et essayeurs de France*. Voici le texte de la sentence du Tribunal du Havre :

« Attendu qu'il résulte d'un procès-verbal, dressé le 15 juin 1898, contre S..., chimiste à Paris, que celui-ci a délivré, sur papier non timbré, à la sucrerie de B..., des bulletins d'analyse de sucre, au nombre de vingt-cinq ;

« Que, voyant dans ce fait une contravention à la loi du timbre, l'Administration de l'enregistrement a décerné contre S... une contrainte en paiement de 1.580 francs, pour timbres, amendes et décimes ;

« Que, suivant exploit de Marie, huissier à Rouen, en date du 15 juillet 1898, S..., a formé opposition à la contrainte et a assigné l'Administration devant ce tribunal pour en voir prononcer la nullité ;

« Attendu que les articles 1 et 12 de la loi du 13 brumaire an VII, invoqués par l'Administration à l'appui de sa prétention, sont ainsi conçus :

« *Art. premier.* — La contribution du timbre est établie sur tous « papiers destinés aux actes civils et judiciaires et aux écritures qui peu- « vent être produites en justice et y faire foi. Il n'y a d'autres excep- « tions que celles nommément exprimées dans la présente loi.

« *Art. 12.* — Sont assujettis au droit de timbre établi en raison de la « dimension tous les papiers à employer pour les actes et écritures, soit « publics, soit privés, savoir : 1º (suit une énumération qui se termine « ainsi) : et généralement tous actes et écritures, extraits, copies et expé- « ditions, soit publics, soit privés, devant ou pouvant faire titre ou « être produits pour obligation, décharge, justification, demande ou « défense. »

« Attendu que ces deux articles semblent poser d'une manière absolue ce principe, à savoir qu'il n'y a d'autres immunités que celles qui ont été expressément prévues par la loi ;

« Mais attendu qu'une pareille interprétation serait excessive ; qu'elle serait, d'ailleurs, contraire au vœu de la loi ;

« Qu'en effet, en regard des articles 1 et 12 précités, et comme correctif, le legislateur de l'an VII a introduit dans la loi l'article 30, qui suppose l'existence de certains actes de nature à être produits en justice et qui peuvent cependant être rédigés sur papier non timbré ;

« Que, ne pouvant faire une nomenclature qui risquait forcément de rester incomplète, l'auteur de la loi de l'an VII a laissé aux tribunaux une certaine latitude pour décider quels seraient, parmi les actes soumis à leur appréciation, ceux qui devraient être considérés comme passibles du timbre de dimension, au moment même de leur confection, et ceux qui pourraient seulement être timbrés à l'extraordinaire, lors de leur production en justice ;

« Attendu que, dans la première catégorie, il faut ranger indiscutablement les actes constituant, par eux-mêmes, la preuve légale d'une obligation ou d'une libération, et aussi les écritures qui sont susceptibles, par leur vertu propre, de faire triompher en justice la prétention de celui qui les invoque ;

« Que tous les actes n'ayant pas ce caractère doivent rentrer dans la seconde catégorie ;

« Attendu, en fait, que les bulletins d'analyses, saisis à la sucrerie de B..., n'ont pas le caractère d'un écrit rédigé en vue de prouver un fait juridique ou une convention ; qu'ils sont délivrés au fabricant par le chimiste pour l'éclairer sur la qualité des produits de sa fabrication et lui permettre ainsi de fixer le prix qu'il doit réclamer à celui qui se présente pour acheter sa marchandise ;

« Que, dans les habitudes commerciales, il arrive rarement que le marché soit conclu sur une seule analyse ; que, le plus souvent, l'amateur prélève, de son côté, un échantillon, qu'il soumet à un chimiste de son choix, et que le prix est généralement fixé d'après la moyenne des diverses analyses ;

Qu'ainsi, chacune des analyses n'est qu'un des éléments du marché et que les bulletins qui en constatent les résultats n'ont pas pour but, ni pour effet, de créer un titre au profit de celui à qui ils ont été délivrés ; que, dans certains cas, ces pièces sont invoquées par l'une ou l'autre des parties, à l'occasion d'une constestation qui se serait élevée sur l'exécution d'un marché de sucre ;

« Mais attendu que cet usage accidentel des bulletins d'analyses est en dehors des effets ordinaires que doivent produire ces documents, dont la destination primitive et normale n'est pas de servir en justice ;

« Attendu, au surplus, que la production d'une semblable pièce ne saurait suffire, par sa vertu propre, à faire triompher la prétention de celui qui l'invoquerait, et que le juge saisi de la contestation ne manquerait pas, en ce cas, de recourir à une expertise régulière ;

« Que, par ces différentes raisons, il y a lieu de décider que l'article 30 est seul applicable, le cas échéant, aux bulletins d'analyses de sucre, ces documents n'étant pas de nature à former titre, ne créant pas un lien de droit et n'ayant d'autre but que de fournir des indications sans valeur juridique à ceux qui les obtiennent ;

« Que, dès lors, la contrainte délivrée contre S... doit être annulée ;

« Par ces motifs, le Tribunal, statuant en dernier ressort, déclare S... bien fondé en son opposition, le décharge des causes de la contrainte et condamne l'Administration de l'enregistrement aux dépens. »

Ordonnance concernant le commerce de la glace à rafraîchir.

Paris, le 13 décembre 1899.

Nous, Préfet de police,

Vu les arrêtés des Consuls des 12 messidor an VIII et 3 brumaire an IX ;

Les lois des 14 août 1850 et 10 juin 1853 ;

Vu l'avis émis par le Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine dans sa séance du 12 mai 1893 ;

Vu la dépêche de M. le ministre de l'Intérieur, en date du 19 mars 1894, approuvant cet avis ;

Considérant qu'il importe à la santé publique de ne laisser livrer à l'alimentation que de la glace ne contenant aucun principe nuisible,

Ordonnons ce qui suit :

Article premier. — Il est interdit à tous marchands, fabricants, dépositaires ou débitants au détail de vendre ou de mettre en vente, pour les usages alimentaires, de la glace qui ne donnerait pas, par fusion, de l'eau potable.

Art. 2. — Les fabricants et dépositaires de glace industrielle et de glace alimentaire devront conserver ces deux sortes de glace dans deux locaux entièrement séparés : l'un affecté à l'emmagasinage de la glace pure, sur la porte duquel seront inscrits sur fond blanc les mots : *Glace alimentaire* ; l'autre, affecté à l'emmagasinage de la glace non pure exclusivement destinée aux usages industriels, sur la porte duquel seront inscrits sur fond rouge les mots : *Glace non alimentaire*.

Art. 3. — Les véhicules servant au transport de la glace porteront ces mêmes inscriptions, selon qu'ils seront affectés au transport de la glace alimentaire ou de la glace non alimentaire.

En aucun cas, ces véhicules ne pourront être employés au transport d'une catégorie de glace autre que celle désignée par l'inscription dont ils seront revêtus.

Art. 4. — Les débitants de glace au détail seront tenus d'avoir deux cases ou réservoirs étanches, sans communication entre eux, affectés, l'un à la glace alimentaire, l'autre à la glace non alimentaire. L'un et l'autre porteront les inscriptions distinctes prescrites ci-dessus.

Les débitants qui ne pourraient avoir deux réservoirs ne devront vendre que de la glace alimentaire.

Art. 5. — Le Directeur du Laboratoire de chimie établi près la Préfecture, les Commissaires de police et les agents placés sous leurs ordres sont chargés de l'exécution de la présente Ordonnance, qui sera imprimée et affichée.

Le Préfet de police,
LÉPINE.

Par le Préfet de police,
Le Secrétaire général,
E. LAURENT.

Souscription pour l'érection d'un monument à Langres en l'honneur de Laurent. — Tous les chimistes connaissent le nom de Laurent, qui a eu le mérite de découvrir un assez grand nombre de corps de la chimie organique ; né en 1808 à Langres, il mourut à Paris en 1853, épuisé par le labeur considérable qu'il s'était

imposé pour assurer son existence matérielle. Laurent, qui fut le collaborateur de Gerhardt, ne connut ni la fortune, ni les honneurs, ni même la joie de voir triompher les doctrines nouvelles qu'ils avaient conçues et pour lesquelles il avait lutté sans relâche contre les puissants du jour, Dumas et Liebig.

Le Cercle républicain de la Haute-Marne a formé le projet de réparer l'injustice dont Laurent a été victime de son vivant en lui élevant une statue dans sa ville natale ; une souscription est ouverte à cet effet, et nous accueillerons avec reconnaissance les sommes que voudront bien nous adresser ceux de nos lecteurs qui seraient désireux d'y participer, à moins qu'ils ne préfèrent les envoyer directement à M. Caublot, trésorier du Comité de souscription, 45, rue de Belleville, à Paris.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 21 août au 11 septembre 1899 (1).

292.166.— 30 août 1899.— **Colson.** — Perfectionnements dans la production industrielle de l'acide oxalique.

292.239. — 2 septembre 1899. — **Mactear.** — Procédé de fabrication industrielle des cyanures alcalins ou autres composés cyanogènés.

292.468.— 11 septembre 1899. — **Société Badische Anilin Soda Fabrik.** — Production d'acide o-amidobenzoïque (acide anthranilique).

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

ON DEMANDE A ACQUÉRIR un bon laboratoire de chimie industrielle, commerciale, etc. — *Ecrire au bureau du journal.*

A VENDRE 2 balances de précision, dont 1 avec une boîte de poids.
1 balance à densité de Mohr-Westphal.
1 appareil Schlœsing pour dosage d'azote nitrique.
1 appareil Nœbel pour analyse mécanique des terres.
1 agitateur mécanique pour six dosages d'acide phosphorique.
1 spectroscope de poche.
S'adresser au Dr Hubert, à Béziers.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle bobine d'induction à haute tension pour radiographie et radioscopie,

par M. le Dr Deroide.

L'application des rayons de Roentgen à la caractérisation de certains corps et à la recherche de certaines falsifications nécessite l'emploi d'une bobine Rhumkorff; cette bobine étant assez coûteuse, nous pensons être utile aux chimistes en leur signalant une nouvelle machine d'induction à haute tension qu'a imaginée M. Ropiquet, pharmacien à Corbie (Somme), et qui présente les avantages suivants : outre que son prix réduit de plus de moitié la dépense totale, elle offre, sur le modèle classique, une grande supériorité. Sa construction est simple, son rendement est *plus que doublé*, et elle porte en elle des perfectionnements d'une importance très appréciable.

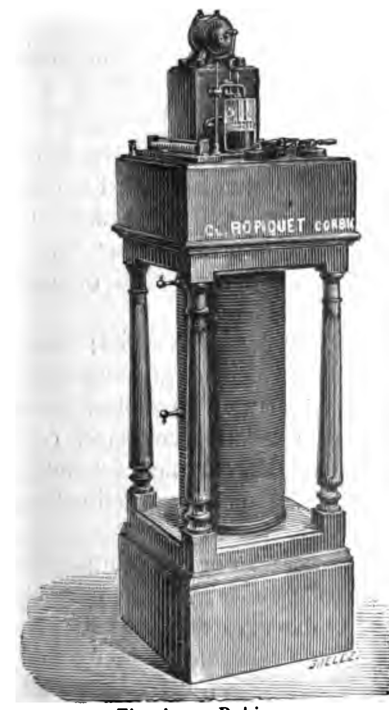


Fig. 1. — Bobine.

Elle donne des étincelles très nourries, longues de 0 m. 30 et peut recevoir son courant électrique soit d'accumulateurs, soit d'une pile au bichromate de potasse.

M. Ropiquet y a annexé un interrupteur d'un modèle spécial, tout petit, d'un réglage extrêmement précis et fonctionnant par l'intermédiaire d'un minuscule moteur étectrique, actionné lui-même, soit par un courant de dérivation, soit par un seul élément de la pile. Enfin, on obtient dans le tube une belle luminiscence, très régulière, presque sans vibrations, et l'examen à l'écran est très facile.

Machine d'induction et interrupteur sont assemblés sous la forme d'un joli meuble carré, ayant environ 1 mètre de hauteur,

et 0 m. 30 de côté, qui trouvera sa place dans une salle quelconque, où l'on pourra faire l'obscurité au moyen de rideaux, s'il s'agit d'un examen à l'écran.

Dans la figure 1, qui représente cette machine d'induction, la source électrique et le tube ne sont pas indiqués ; il va sans dire qu'ils font partie du matériel livré par M. Ropiquet, ainsi que les fils conducteurs et l'écran fluorescent.

Voyons maintenant en quoi consiste la modification apportée par M. Ropiquet à la bobine de Rhumkorff.

Toute bobine d'induction se compose d'un inducteur et d'un induit. Rhumkorff et Pogendorff avaient déjà constaté que, toutes choses étant égales, l'inducteur donne naissance dans l'induit à un courant d'autant plus intense que le fil induit est lui-même plus rapproché du centre et de l'axe de l'inducteur.

Mais l'action de l'inducteur peut être décomposée en trois actions distinctes :

1° Action de ce courant primaire sur le faisceau en le transformant en électro-aimant ;

2° Action du courant primaire sur le fil induit ou secondaire ;

3° Action de l'électro-aimant sur l'induit.

Il y a grand intérêt à savoir quelle est la valeur relative de ces trois actions. En répétant les expériences bien connues d'Ampère et de Faraday, à ce triple point de vue, on est bientôt édifié et on constate que l'action inductrice du courant primaire sur l'induit est insignifiante, négligeable même, en comparaison de celle qu'exerce l'électro-aimant sur l'induit.

Or, dans la bobine classique, le fil primaire est très gros ; l'épaisseur des tours de spire, jointe à celle des isolants qu'on est obligé d'interposer, aussi bien entre le faisceau et les spires du fil primaire qu'entre ce fil primaire et le fil secondaire, cette épaisseur fait qu'on éloigne forcément et énormément l'induit de l'électro-aimant qui, lui seul, nous le répétons, a une action vraiment utile.

M. Ropiquet, au lieu d'entourer le faisceau de fer doux, dans toute sa longueur, avec le gros fil, ne le fait qu'aux deux extrémités de ce faisceau, et il place l'induit dans l'espace laissé libre.

La figure 2, qui représente une coupe verticale de la machine d'induction, fait comprendre l'ingénieux dispositif qu'a adopté M. Ropiquet et qui comprend :

1° FF, un faisceau de fils de fer au bois, parfaitement recuits et vernis pour éviter les courants de Foucault et l'hystérésis ; 2° un fil primaire de gros diamètre, formant deux bobines AA, CC, re-

liées en tension et placées à chaque extrémité du faisceau ; enfin, une bobine placée sur le faisceau entre les deux bobines primaires. Cette bobine est très rapprochée du faisceau, de telle façon qu'il n'existe entre elle et lui que l'espace strictement nécessaire pour loger l'isolant, qui doit empêcher toute effluve ou déperdition susceptible de se produire entre inducteur et induit.

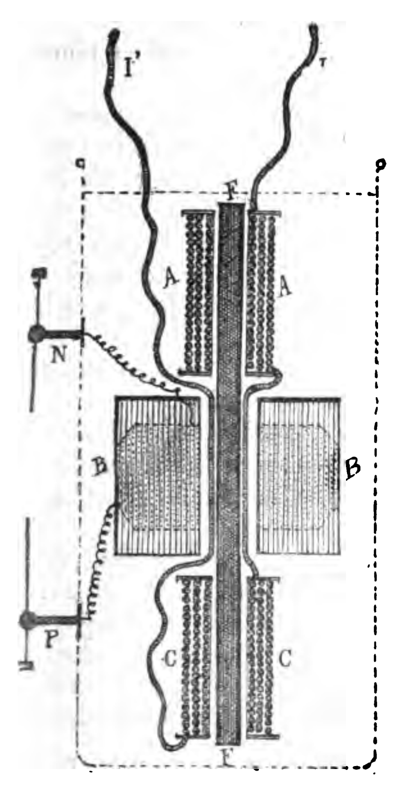


Fig. 2. — Coupe de la bobine.

Ainsi, d'une part, enroulement de l'inducteur aux deux extrémités seulement de l'électro-aimant, et, d'autre part, enroulement de l'induit au centre de ce même faisceau.

M. Ropiquet, guidé par une idée théorique, avait, tout d'abord, donné à cette bobine induite une forme cylindro-conique, inscrite dans une sphère décrite du point O, centre magnétique, de façon que tous les points extrêmes fussent à peu près équidistants de ce centre. De plus, au lieu d'employer un fil unique, comme dans la bobine de Rhumkorff, il embobinait du même coup deux ou trois fils, qu'il enroulait de front, toujours dans le même ordre et dans le même sens, de sorte qu'une fois sa bobine terminée, il avait en réalité deux ou trois bobines fondues ensemble. Comme ces fils étaient de même diamètre, parallèles et de même longueur, le potentiel de chacun d'eux, en un même point de leur parcours, était absolument le même ; il ne jaillissait donc pas d'étincelle de l'un à l'autre. Du reste, un espace suffisant, rempli d'isolant, les séparait et empêchait toute perte.

En réunissant les fils au commencement et à la fin, il obtenait, en somme, un système de 2, 3 ou 4 bobines réunies en quantité ; c'est ce qui expliquait l'intensité de l'étincelle ; la longueur de celle-ci restant la même, son intensité était d'autant plus

grande que le nombre de fils employés était lui-même plus grand.

En résumé, sachant que l'induit se compose de 2, 3 ou 4 fils, on peut dire que la machine d'induction de M. Ropiquet représente, en réalité, un accouplement de 2, 3 ou 4 bobines réunies en quantité.

Continuant ses recherches, M. Ropiquet est parvenu à modifier fort avantageusement cet induit, et une nouvelle disposition, qu'il appelle à échelons, lui a permis d'obtenir, avec la même longueur de fil, un bien plus grand nombre de spires. Grâce à cette nouvelle disposition, il a pu remplacer les 3 ou 4 fils dont nous venons de parler par un fil unique, mais d'un plus fort diamètre, dont la section représente la somme des sections des 3 ou 4 fils précédement employés.

L'ensemble de cette nouvelle bobine induite se trouve plus réduit comme volume et plus rapproché de l'inducteur.

On conçoit facilement que cet induit, comparativement au premier décrit, ayant même longueur, résistance égale, mais plus rapproché du centre magnétique, possédant un plus grand nombre de spires, produise des effets plus puissants.

Nous avons pu nous rendre compte que les résultats pratiques confirment pleinement les idées théoriques qui ont guidé M. Ropiquet dans la construction de sa nouvelle machine d'induction à haute tension : l'étincelle, en effet, n'est pas fluette, comme avec la plupart des appareils; elle est, au contraire, très nourrie, intense, et paraît, la plupart du temps, double ou triple.

Dosage de l'acide iodique dans le nitrate de soude,

par M. R. Auzenat.

Le nitrate de soude brut renferme souvent de l'iodate de soude ; certains échantillons en contiennent de 1 à 2 p. 100, et il est intéressant de pouvoir doser exactement cette impureté du nitrate.

La méthode de Beckurts, indiquée par Lunge, est plutôt qualitative, et celle de Rammelsberg ne peut servir qu'au dosage des iodates en présence d'acides sans action sur l'iodure de potassium. C'est en modifiant légèrement cette dernière que je suis arrivé à effectuer le dosage dans les nitrates.

Si, à une solution d'iodate additionnée d'iodure de potassium, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, l'acide iodique réagit sur l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode ; l'agitation avec un dissolvant (sulfure de carbone ou benzine) fait passer

l'iode dans celui-ci, qui se colore en violet. En présence de nitrate même dilué, l'acide sulfurique met en liberté de l'acide nitrique qui décompose l'iodure de potassium ; le perchlorate de potasse qui existe dans les nitrates bruts agit de la même façon. Au contraire, si, à une solution diluée du nitrate, on ajoute une très petite quantité d'acide acétique, l'acide iodique réagit seul sur l'iodure.

Pour le dosage, je procède de la façon suivante :

Sur un porte-tubes dont le fond est recouvert de papier blanc, je place 6 tubes à essais semblables, de 25 millimètres de diamètre et de 18 centimètres de hauteur ; un trait indique sur chacun d'eux le niveau correspondant à 50 cc..

Je mets dans ces tubes les liquides suivants :

1er tube. —	10 cc. de solution d'iodate de potasse à 1 p. 1000.	
2e —	30 cc. de solution à 33 p. 1000 du nitrate à essayer.	
3e —	35 cc.	—
4e —	40 cc.	—
5e —	45 cc.	—
6e —	50 cc.	—

Je complète d'abord, dans tous les tubes, le volume à 50 cc., en ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis 2 cc. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100, et enfin, aussi rapidement que possible, 5 gouttes d'acide acétique cristallisable.

La couleur caramel, produite par l'iode mis en liberté, apparaît aussitôt ; on agite pour rendre le mélange homogène. Au bout de dix minutes, on cherche à quel tube correspond le tube type contenant la solution titrée d'iodate. Si les cinq tubes sont tous plus colorés que le type, on recommence l'essai avec 20 cc. de liqueur d'iodate, ou plus si c'est nécessaire. Si les cinq tubes sont moins colorés, on prend, au contraire, moins de 10 cc. de liqueur d'iodate.

Il est indispensable d'effectuer le remplissage de tous les tubes à chacun de ces essais, parce que la coloration varie avec le temps et que la comparaison ne peut être faite que dans les mêmes conditions de durée. C'est ainsi qu'il est impossible, quand les tubes sont moins colorés que le type, d'effectuer le dosage par addition à l'un d'eux de liqueur type jusqu'à identité de coloration.

Dans les conditions d'expérience indiquées, le dosage se fait avec la même rapidité et la même exactitude qu'un dosage d'ammoniaque au moyen de réactif du Nessler.

Nouvelle méthode de dosage pondéral des sucres réducteurs basée sur l'emploi de la centrifugation.

Par M. le Dr Ph. Chapelle.

(Suite) (1)

APPLICATIONS

Pour l'analyse des liquides sucrés plus ou moins complexes, il faut déféquer ces derniers suffisamment pour obtenir nettement un oxyde rouge franc ; on y arrive, en général, aisément.

Lait.— 20 cc. de lait, mesurés dans un matras jaugé de 100 cc., sont additionnés de 10 cc. de sous-acétate de plomb dilué au 1/5, puis, sans filtrer, de 10 cc. de sulfate de soude au 1/10, et d'une quantité suffisante d'eau pour faire 100 cc..

Par filtration, on a immédiatement un sérum limpide, *même avec le lait de femme.*

Ce sérum retient, à la faveur de son alcalinité, une petite quantité de plomb, qui ne réagit pas sur la liqueur de Fehling.

Pour le dosage optique du lait de femme, qui donne difficilement un sérum limpide (Esbach, Denigès, Thibault), on réussit parfaitement avec les proportions indiquées ci-dessus, mais, pour avoir une dilution moins forte, il vaut mieux employer les doses suivantes : lait 50 cc., solution plombique 25 cc., solution de sulfate de soude 25 cc. ; on mélange le tout et on filtre.

Suc gastrique. — Nous avons fait un assez grand nombre de déterminations sur le suc stomacal, extrait par tubage, après ingestion d'une solution sucrée. Il suffit d'additionner ce suc gastrique de 1 à 2 p. 100 de sous-acétate de plomb liquide, puis de 1 à 2 p. 100 de solution de sulfate de soude au 1/4 et de filtrer pour obtenir tout de suite un liquide limpide permettant d'effectuer le dosage.

Sang. — Le sang, coagulé par le procédé de C. Bernard, par ébullition en présence du sulfate de soude et de l'acide acétique, donne par expression un liquide à peu près incolore, qui réduit normalement la liqueur de Fehling en donnant un bel oxyde rouge.

Néanmoins, le dosage des sucres-réducteurs du sang est assez délicat, parce que ces éléments y sont peu abondants et parce qu'il est difficile d'épuiser convenablement le coagulum sans employer une assez grande quantité de liquide.

Au contraire, par l'emploi de la centrifugeuse, cette dernière

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1900*, p. 41.

opération devient facile (1). Nous employons pour cela un système de deux tubes concentriques, fonctionnant comme essoreuse. Le tube externe est le tube ordinaire de la centrifugeuse ; le tube interne, qui repose sur le premier par son bord évasé et par l'intermédiaire d'une bague de caoutchouc, est percé d'un petit orifice à sa partie inférieure. Il reçoit un tampon de coton hydrophile qui se continue sous forme de mèche traversant tout le tube.

C'est sur ce tampon de coton que l'on verse le coagulum à essorer, puis les eaux de lavage successives du vase contenant le sang ; la petite mèche active beaucoup l'essorage, et l'opération ne demande que quelques instants. Il suffit de 6 ou 7 cc. de sang pour obtenir un résultat exact à 1/50 près.

On peut très simplement se procurer le sang au moyen d'une ventouse scarifiée et l'on reçoit dans le verre de 5 à 10 gr. de sang, dont la quantité est déterminée par deux pesées du verre ; nous ajoutons, au préalable, 4 ou 5 gr. de sulfate de soude dans cette ventouse, pour empêcher la coagulation spontanée du sang.

Vin. — Une des applications les plus intéressantes est celle qui a trait aux vins. Voici comment nous avons opéré avec quelques échantillons de vin rouge. En les additionnant artificiellement d'une quantité connue de glucose, nous avons toujours obtenu l'augmentation théorique à moins de 1 p. 100 près.

75 cc. de vin sont mesurés dans un matras de 100 cc., puis saturés avec une solution de soude, jusqu'à ce qu'un prélèvement d'une goutte colore la phénolphtaléine. Le tout est additionné de 7 à 8 cc. de solution d'acétate neutre de plomb à 25 p. 100, puis sans filtrer, de 7 à 8 cc. de solution de sulfate de soude à 25 p. 100, et on complète 100 cc.. Par filtration, on obtient un liquide limpide et à peu près incolore.

20 cc. de ce liquide, soit 15 cc. de vin, sont placés dans un des tubes de la centrifugeuse et chauffés au bain de chlorure de calcium, jusqu'à réduction à 12 ou 13 cc., pour chasser tout l'alcool. Cette évaporation, qui ne demande aucune surveillance, ne dure que quelques minutes. Après léger refroidissement, on ajoute les 25 cc. de liqueur de Fehling, et on termine l'opération suivant la technique habituelle.

Urine. — Pour les urines dont la teneur en sucre n'est pas trop faible, il n'y a aucune difficulté ; il suffit de les déféquer à la façon habituelle par l'acétate neutre ou le sous-acétate de plomb, puis de les traiter par le sulfate de soude. Le liquide filtré se comporte sensiblement comme une solution de sucre.

(1) Société de biologie, février 1900.

Si la quantité de sucre est très faible, 1 à 2 gr. par litre par exemple, les résultats sont quelquefois moins satisfaisants, principalement lorsque l'urine, peu abondante, est riche en matériaux extractifs.

Les sels mercuriques (Tanret, Patein et Dufau, A. Gautier), précipitent mieux les matières étrangères ; mais il est difficile d'éliminer les dernières traces du mercure, qui, en se précipitant avec l'oxyde cuivreux, faussent un peu les résultats.

(*A suivre.*)

Nouvelles réactions micro-chimiques du cuivre,

Par M. M.-E. Pozzi-Escot

On sait que, si l'on ajoute de l'iodure de potassium ou tout autre iodure alcalin soluble à un sel cuivrique, il se produit un précipité qui est un mélange d'iode et d'iodure cuivreux Cu^2I^2.

On a fondé sur cette propriété une réaction microchimique, qui, malgré sa sensibilité relative, est fort peu caractéristique, car on n'a jamais réussi à transformer l'iode cuivreux en cristaux définis.

Au lieu de chercher à obtenir l'*iodure cuivreux* cristallisé, nous nous sommes adressé à l'*iodure cuivrique* CuI^2.

En ce qui concerne ce composé, considéré isolément, nous réservons nos conclusions, mais nous avons obtenu des combinaisons ammoniacales très caractéristiques et très remarquables : 1° L'iodure $CuI^2,4AzH^3,H^2O$, qui se présente sous forme de petits tétraèdres bleus et que nous avons obtenu en traitant une solution ammoniacale cuivrique par l'iodure de potassium ; 2° un composé dissociable, dont il ne nous a pas été possible de déterminer la composition exacte, mais qui nous paraît être la combinaison $CuI^4,4AzH^3$(?). Cette dernière combinaison donne une des plus belles réactions microchimiques que nous connaissions. Elle s'obtient en opérant comme suit : la solution cuivrique est additionnée d'une quantité d'ammoniaque un peu supérieure à celle qui serait suffisante pour amener à chaud la dissolution du cuivre ; on porte vers 40 degrés et l'on additionne d'iodure de sodium ou d'ammonium ; dans ces conditions, la liqueur devient immédiatement jaune-vert et dépose de belles tables rhomboïdales d'un brun-noir très foncé, entremêlées de cristaux prismatiques de même couleur et parfois de tables orthorhombiques de couleur orangé.

La préparation, vue au microscope, ressemble, à s'y méprendre, à de l'iodoplatinate de potassium, mais la distinction est

facile. De plus, la forme cristalline se modifie rapidement, ainsi que la couleur. Dans l'espace de 10 à 40 minutes, suivant les conditions de l'expérience, on ne trouve plus que des prismes plats, gros et courts, et des tables accorthiques, le tout ayant perdu la belle couleur primitive et pris une teinte jaune vert clair, à reflet de cuivre métallique.

De l'analyse de l'eau au point de vue de l'épuration chimique,

Par M. Verbièse.

L'épuration chimique de l'eau se fait généralement au moyen de la chaux et du carbonate de soude. La chaux précipite les sels calcaires qui existent dans l'eau à l'état de bicarbonates, et le carbonate de soude précipite les autres sels calcaires (sulfates, chlorures, etc.).

Les réactifs employés pour l'épuration sont donc la chaux, qu'on emploie sous forme d'eau de chaux saturée (marquant 200° hydrotimétriques), et le carbonate de soude, sous forme de sel Solvay.

Pour déterminer les quantités de ces réactifs à employer pour épurer une eau, on fait, au préalable, une analyse sommaire de celle-ci.

C'est pour simplifier cette analyse sommaire que nous avons eu la pensée d'appliquer les propriétés de l'orangé Poirier étudiées d'une manière si complète par M. Lescœur.

Si, dans une eau brute, nous déterminons, d'une part, le titre hydrotimétrique Boutron et Boudet, d'autre part, le titre (en degrés correspondants) avec l'hélianthine comme indicateur, nous avons, du même coup, la proportion des sels calcaires à acides faibles, susceptibles d'être précipités par la chaux, et celle des autres combinaisons nécessitant l'emploi du carbonate de soude.

Soit une eau titrant 34° hydrotimétriques, et 15° à l'orangé; nous pouvons dire que cette eau contient 34° de sels calcaires, dont 15 seront précipités par la chaux et 19 par le carbonate de soude. En réalité, la dose de chaux à employer sera beaucoup plus forte que celle qui serait strictement nécessaire pour précipiter les 15°, car il faut aussi saturer l'acide carbonique libre.

En faisant donc un premier essai à l'eau de chaux comme précédemment, et en prenant les précautions indiquées, c'est-à-dire préparation de l'eau de chaux avec l'eau à épurer, température de 100 degrés, correction d'après le volume, nous déterminerons exactement la dose de chaux à employer, même dans le cas où

nous aurons affaire à une eau alcaline contenant du bicarbonate de soude.

En effet, supposons une eau qui titre, par exemple, 24° hydrotimétriques, et qui contient du bicarbonate de soude. La présence de ce sel sera immédiatement accusée par un titre à l'orangé supérieur au titre hydrotimétrique, puisqu'une telle eau ne pouvant contenir de sulfates de chaux ou de magnésie, le titre hydrotimétrique est composé exclusivement de carbonates de chaux et de magnésie. Donc, pas de sulfates incrustants.

Soit 30° à l'orangé. Cette eau contient donc 24° de carbonates de chaux et magnésie, et 6° de carbonate de soude, le tout à l'état de bicarbonates.

Nous faisons un essai en ajoutant à 100 cc. 20 p. 100 d'eau de chaux saturée ; soit 3° le titre hydrotimétrique trouvé et 9° le titre à l'orangé.

Ces renseignements ne nous suffisent pas pour déterminer l'excès de chaux, car, outre les 3° figurant au titre hydrotimétrique, l'excès de chaux comprend encore la chaux qui a servi à caustifier une partie du carbonate de soude.

Mais faisons parallèlement un titrage alcalimétrique avec la phtaléine du phénol. Ce titre comprend la totalité de la soude caustifiée, et la moitié du carbonate de soude non caustifié ; soit 7° ce titre. (Remarquons en passant qu'à première vue, il semble impossible qu'il y ait en même temps, dans l'eau, de la chaux et du carbonate de soude, mais rappelons-nous qu'il s'agit ici de solutions extrêmement diluées, et que le carbonate de chaux est soluble dans la proportion de 3 à 4°).

La différence entre le titre à la phtaléine et le titre à l'orangé représente donc la moitié du carbonate restant, soit 2°. La totalité du carbonate est donc de 4°. La soude caustifiée représente donc $7 - 4 = 3°$, et la chaux libre 3°.

L'excès total de chaux employé est donc de $3 + 3 = 6°$. La dose de chaux étant ainsi déterminée, nous précipiterons donc les eaux contenant des sulfates incrustants par le carbonate de soude en quantité correspondante à la différence des titres hydrotimétriques et à l'orangé. Soit une eau titrant 38° hydrotimétriques et 25° au méthylorange. Un essai à l'eau de chaux a indiqué, par exemple, que la dose à employer est de 17 p. 100 d'eau de chaux à 200°. Le volume total de l'eau sera de 117, et la dose de carbonate de soude à ajouter sera de $1.17 \times (38 - 25) = 15°$; soit 15cc. de la solution à 10 gr. 6 par litre.

Contrôle de l'épuration de l'eau. — En pratique, dans les appareils épurateurs continus, comme dans les installations d'épura-

tion intermittente par bacs, il est indispensable de pouvoir contrôler à tout moment le degré d'épuration de l'eau, c'est-à-dire de pouvoir constater si les doses de réactif employé sont convenables.

Dans les installations intermittentes, la quantité de chaux et de sel de soude est ajoutée en une fois pour un volume déterminé d'eau à épurer ; il suffit d'un essai de contrôle par bac ; dans les appareils continus, au contraire, l'eau de chaux, préparée de différentes manières, suivant les systèmes d'appareils, ainsi que la solution de sel de soude, se débitent proportionnellement à la quantité d'eau brute. Les débits respectifs d'eau brute, d'eau de chaux et de soude sont réglés par des vannes, robinets, ajutages, etc.. Dans ce cas, il est nécessaire de vérifier fréquemment l'état de l'eau épurée, afin de savoir si les débits sont convenablement proportionnels et n'ont pas varié sous l'influence de causes quelconques, obstruction des vannes, robinets, etc..

Ce contrôle devient très facile, étant donnés les renseignements que peut fournir l'emploi de l'hélianthine.

Nous avons dressé, à cet effet, un petit tableau dans lequel se trouvent indiqués tous les cas qui peuvent se présenter.

Nous appelons TH le titre hydrotimétrique.

Nous appelons TA le titre alcalimétrique à la phénol-phtaléine.

Nous appelons TAC le titre alcalimétrique complet à l'orangé.

Le maximum d'épuration est atteint lorsque TH est égal à TAC, et qu'en même temps TA est égal à la moitié de TAC.

En effet, à ce moment, TAC représente une certaine quantité de carbonates calcaires qui n'ont pu être précipités à cause de leur solubilité à la température à laquelle on a fait l'épuration.

Si $TA < \frac{TAC}{2}$, il y a manque de chaux.

Si $TA > \frac{TAC}{2}$, il y a excès d'eau de chaux.

Si $TH > TAC$, il y a manque de carbonate de soude.

Si $TH < TAC$, il y a excès » »

Remarquons que les deux cas ci-dessus peuvent se produire simultanément ; on peut avoir, par exemple, dans un même échantillon d'eau, manque de chaux et excès de soude, lorsque TA est inférieur à la moitié de TAC, et qu'en même temps TH est inférieur à TAC.

L'acide sulfureux dans les vins.

Par M. X. Rocques.

L'acide sulfureux est, comme on le sait, d'un emploi fréquent pour le traitement des vins blancs.

Cet acide se retrouve dans le vin, soit sous forme d'acide sulfurique, soit sous forme d'acide sulfureux libre ou combiné. Nous appelons acide sulfureux libre celui qui, ne s'étant pas combiné aux substances contenues dans le vin, peut se décéler directement dans ce liquide au moyen de la liqueur d'iode, et acide sulfureux combiné, celui qui s'est combiné à l'aldéhyde ou au sucre (1).

Le dosage de l'acide sulfureux libre ou combiné présentant une grande utilité, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à mettre entre les mains des viticulteurs et des négociants un procédé simple et pratique, leur permettant d'effectuer cette recherche avec autant de facilité qu'ils le font, par exemple, pour le dosage de l'alcool, de l'extrait sec ou du plâtre.

Nous croyons y avoir réussi. L'instrument que nous avons imaginé dans ce but (2), et auquel nous avons donné le nom de *sulfidosimètre*, permet de s'assurer très rapidement si un vin blanc renferme une dose d'acide sulfureux total supérieure ou inférieure à la limite de 20 centigr. par litre.

La mise en pratique du procédé exige l'emploi du tube spécial et de la petite éprouvette figurés ci-contre et de quatre liqueurs : solution alcaline, solution acide, liqueur indicatrice et solution iodée. Voici comment on opère :

On verse, dans le tube, du vin blanc à essayer jusqu'au trait V, puis la liqueur alcaline jusqu'au trait P. On bouche alors le tube;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 421.

(2) Cet instrument est construit par M. Dujardin, successeur de Salleron, 24, rue Pavée, à Paris.

on le renverse, et on agite pour mélanger. Après quoi, on remet le tube dans sa position normale, et on l'abandonne pendant un quart d'heure. Cette première partie de l'opération a pour but de détruire la combinaison que l'acide sulfureux a contractée avec les aldéhydes.

Au bout d'un quart d'heure, on ajoute de la liqueur indicatrice jusqu'au trait A. Puis, on mesure, dans l'éprouvette, de la liqueur acide jusqu'au trait 10, et on verse cette liqueur dans le tube. Enfin, on remplit l'éprouvette jusqu'au trait 20, au moyen de la solution iodée, et on verse cette solution dans le tube. On bouche alors à nouveau celui-ci, on le renverse et on agite pour bien mélanger les divers liquides. Si la liqueur se décolore et prend la teinte du vin blanc, c'est que le vin renferme une dose d'acide sulfureux supérieure à 20 centigr. par litre. Dans le cas contraire, le liquide est coloré en bleu ou en vert. La réaction est d'une grande netteté et ne peut laisser place au moindre doute.

Si l'on a trouvé une dose d'acide sulfureux inférieure à 20 centigr. par litre, il peut être intéressant pour le viticulteur ou le négociant de pousser plus loin l'essai et de voir quelle est la dose d'acide sulfureux contenue dans le vin. Il suffira, pour cela, de refaire des essais successifs en faisant varier la proportion de solution iodée, tout le restant de l'opération demeurant conforme à la description donnée ci-dessus.

Au lieu de prendre 20 de solution iodée, on en prendra successivement 15, 10 et 5 ; on saura ainsi :

S'il y a plus de 20 centigr. d'acide sulfureux par litre
— entre 15 et 20 — — —
— — 10 et 15 — — —
— — 5 et 10 — — —
— moins de 5 — — —

Il suffira d'avoir pratiqué quelquefois ces essais pour se rendre compte qu'ils sont très simples à effectuer et que le résultat est très net.

Le procédé est donc réellement pratique, et il pourra, à ce titre, rendre des services aux viticulteurs et aux négociants.

Réglementation de la dose d'acide sulfureux dans les vins. — Dans plusieurs pays étrangers, on a adopté une réglementation de la proportion d'acide sulfureux que peuvent contenir les vins. On a fait, en général, une distinction entre l'acide sulfureux libre et l'acide sulfureux combiné, à la suite des expériences de MM. Schmidt et Ripper, qui ont montré la différence d'action physiologique qu'il y a entre l'acide sulfureux sous ces deux états.

L'acide sulfureux combiné a été reconnu inoffensif par ces savants, tandis que l'acide sulfureux libre déterminerait des troubles.

Des études ont été entreprises en Suisse pour contrôler ces faits et ont amené la Société des chimistes-analystes à adopter, comme teneur maxima, 2 centigr. par litre d'acide sulfureux libre et 20 centigr. d'acide sulfureux total. La même réglementation a été adoptée en Belgique.

En Autriche-Hongrie, la dose d'acide sulfureux est limitée à 8 milligr., ce qui est bien peu.

En France, cette question n'a encore été l'objet d'aucune réglementation. Le Laboratoire municipal de Paris, ayant voulu atteindre les vins soufrés avec excès, s'est rejeté sur l'interdiction du plâtrage. On sait que la loi interdit la vente des vins contenant une dose de sulfate de potasse supérieure à 2 gr. par litre. Or, le sulfitage détermine dans le vin la formation de sulfate de potasse. Telle est la raison sur laquelle s'est basé le Laboratoire municipal pour assimiler ces deux opérations. Le Comité consultatif d'hygiène de France va être appelé à examiner cette question, et voici les bases sur lesquelles paraît devoir se faire la réglementation :

Seraient considérés comme devant être écartés de la consommation les vins qui se trouveraient dans l'un ou l'autre des cas suivants : 1° les vins contenant plus de 20 centigr. par litre d'acide sulfureux total ; 2° les vins qui, après oxydation totale de l'acide sulfureux qui s'y trouve présent, renfermeraient une quantité de sulfate de potasse supérieure à 2 gr. par litre.

On peut désirer que l'emploi de l'acide sulfureux soit réglementé, afin d'éviter les abus qui peuvent se produire par suite de l'emploi des préparations sulfitées, mais il serait bien regrettable que cette réglementation portât atteinte aux intérêts si légitimes de nos viticulteurs bordelais, en particulier de ceux de la région de Sauternes, dont les vins liquoreux ont atteint une si grande et si légitime réputation.

Pour ces vins, une dose d'acide sulfureux, suffisante pour empêcher la fermentation du sucre restant, est indispensable, et, par suite des soutirages nombreux qu'ils doivent subir et des soufrages répétés qui en sont la conséquence, il se produit forcément une élévation de la teneur en sulfate de potasse.

C'est là un point dont nos législateurs devront tenir compte, afin de ne pas appliquer aux vins blancs fins les règles qui pourraient être établies pour les vins blancs de consommation courante.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Compte rendu du Congrès tenu à Copenhague en 1899 par l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux *(Suite)* (1). *Dosage des matières tannantes.* — M. le Dr Paessler expose les recherches qu'il a entreprises sur le dosage des matières tannantes, pour étudier l'influence des acides fixes et volatils sur les procédés à la poudre de peau, par filtration et par agitation.

De ses nombreux essais, il résulte qu'on peut éliminer l'acidité volatile, représentée par l'acide acétique, en évaporant à siccité la solution d'acide tannique ; le dosage du tannin donne ensuite des résultats se rapprochant beaucoup de ceux obtenus avec une solution tannique exempte d'acide volatil.

M. Paessler a reconnu qu'il n'en est plus de même lorsqu'on opère sur des solutions contenant à la fois des acides volatils et des acides fixes, par exemple de l'acide acétique et de l'acide lactique. Dans ce cas, le rapport pour 100 entre les matières tannantes trouvées et celles existant réellement varie en raison de l'acidité lactique.

Ces écarts sont dûs, d'une part, à l'action dissolvante des acides sur la peau et, d'autre part, à la fixation par la peau d'une notable quantité d'acide lactique.

M. Paessler rappelle les essais qu'il a faits pour séparer l'acide acétique de l'acide lactique en présence de matières tannantes. En employant la méthode par évaporations répétées à l'air libre, on ne trouve plus, dans le résidu, que 11,5 p. 100 de l'acide lactique ajouté. Si, au contraire, on opère la distillation dans un courant de vapeur d'eau, sur 100 cc. de solution, et en recueillant 300 cc. de distillatum, tout l'acide acétique passe à la distillation, et on retrouve dans le résidu 98,7 p. 100 de l'acide lactique ajouté, et la présence du tannin ne modifie pas ces résultats.

M. Boegt, de Copenhague, expose les recherches auxquelles il s'est livré dans le but de trouver une méthode pour l'analyse des jus tanniques contenant des acides.

Pour ses essais, il s'est servi exclusivement d'une solution d'extrait d'écorces de chêne, dont il a déterminé une fois pour toutes la teneur par la méthode Palmer, et qu'il a additionnée de quantités déterminées d'acide acétique et d'acide lactique.

Conformément aux indications de Meerketz, M. Boegt a cherché à neutraliser les acides libres en agitant la solution tannique avec un léger excès de carbonate de baryte ; il a constaté qu'il y

(1) Voir *Annales de Chimie analytique, 1900*, p. 57.

avait précipitation de substances tannantes et qu'on obtenait des résultats trop faibles. Les résultats ne furent pas plus satisfaisants en faisant une neutralisation partielle par la lessive de soude et le carbonate de baryte, parce que les sels dissous exercent, au cours de l'évaporation de l'extrait, une action destructive sur la matière tannante.

Dans d'autres essais, faits conformément aux indications de M. Paessler, en opérant par évaporations réitérées à siccité, M. Boegt a reconnu que, bien que l'acide lactique disparaisse, en majeure partie, par le traitement, on obtient des résultats trop forts, ce qui tient à ce qu'une partie de l'acide lactique est absorbée par la poudre de peau et compte alors comme matière tannante. En déterminant l'acide dans le résidu de l'évaporation du liquide épuisé par la poudre de peau (méthode Palmer) et l'acide lactique restant en solution après précipitation du tannin par la gélatine, on peut se rendre compte de la quantité d'acide lactique absorbée par la poudre de peau et introduire une correction qui rend les résultats moins inexacts. Cependant, en présence d'une grande quantité d'acide lactique, M. Boegt a trouvé des écarts de 20 et quelquefois 40 p. 100 en plus sur la quantité des matières tannantes. M. Boegt attribue ces différences à l'action de l'acide lactique sur la matière tannante; au cours de l'évaporation, il y aurait formation d'un corps insoluble dans l'eau, ce qui explique qu'on ne retrouve plus, par le titrage, la quantité d'acide lactique passé dans la solution tannique.

Au cours de ses essais, M. Boegt a été amené à constater que la poudre de peau de Freiberg à 10 p. 100 de papier est loin d'avoir un pouvoir absorbant, pour le tannin, comparable à celui de la poudre de peau viennoise.

M. F. Jean dit qu'au point de vue du contrôle du travail dans la tannerie, la détermination simple et rapide de l'acidité brute du jus des cuves a une certaine importance, et il demande si l'*Association* a arrêté un procédé pour cet objet.

M. Paessler répond qu'on dose l'acidité dans le liquide résultant du passage au filtre cloche garni de poudre de peau.

M. F. Jean trouve que ce procédé est un peu long et surtout peu exact, puisqu'il ne permet pas de tenir compte de l'acidité tannique et que, d'autre part, la poudre de peau fixe des quantités importantes d'acides divers, gallique, propionique, lactique, butyrique, acétique, etc., qui échappent alors au titrage. Il estime que la détermination de l'acidité brute des jus offre un assez grand intérêt pour que l'*Association* s'occupe de la question. En ce qui le concerne, comme on ne peut songer à employer des indicateurs colorés, tels que tournesol, phtaléine, etc., en raison des colorations que produisent les solutions alcalines dans les jus tanniques, il a recours à la méthode à la touche, sur papier de tournesol rouge sensible, et il exprime l'acidité brute

en SO^4H^2. Lorsqu'il y a lieu de procéder à une détermination plus complète, dans des cas particuliers : jus de tannerie, extraits, il détermine l'acidité totale par touches sur papier de tournesol sensible ; l'acidité organique, après séparation du tannin par la solution d'albumine salée et coagulation, et enfin l'acidité minérale, par le procédé au carbonate de magnésie.

M. Procter dit que cette question pourra figurer à l'ordre du jour du prochain Congrès.

L'ordre du jour de la séance étant épuisé, M. le président Procter prie M. Jean de faire la démonstration pratique de son procédé de dosage du tannin et de l'acide gallique. M. F. Jean fait une démonstration expérimentale de son procédé. M. le président remercie M. F. Jean et le prie de bien vouloir adresser au Secrétaire général de l'*Association* une note sur ce procédé, spécifiant bien tous les détails du *modus operandi*. Cette note sera transmise, par les soins du Secrétaire général, aux chimistes de l'*Association*, qui voudront bien étudier le procédé dans leur laboratoire et recevoir les échantillons destinés à être analysés contradictoirement (1).

M. Boegt offre de faire, devant la réunion, la démonstration du procédé Palmer, tel qu'il l'emploie dans son laboratoire ; cette proposition étant acceptée, M. Boegt procède à la démonstration pratique du procédé Palmer.

On emploie un tube de verre de 2 cent. de diamètre et d'environ 40 cent. de long, dont l'extrémité inférieure, un peu étirée, porte un tube de caoutchouc fermé par une pince de Mohr. On introduit, dans la partie étirée du tube, un tampon d'ouate hydrophile, qu'on tasse assez fortement avec une baguette de verre.

Le tube étant ainsi préparé, on pèse 3 gr. de poudre de peau viennoise, qu'on délaie dans l'eau distillée et qu'on passe dans le tube ; on attend que la peau se soit séparée de l'excès d'eau ; on ouvre la pince de Mohr et l'on secoue énergiquement le tube, afin de chasser l'eau ayant servi au lavage de la peau. Cela fait, on ferme la pince de Mohr, et l'on introduit dans le tube 50 cc. de la solution à analyser ; on bouche l'orifice supérieur du tube avec un bouchon ; on remet la peau en suspension en retournant le tube trois fois, et, lorsque la peau s'est déposée en majeure partie, on ouvre la pince de Mohr ; on secoue le tube pour évacuer la solution tannique ayant servi au lavage de la peau et qu'on jette. On ajoute alors dans le tube 65 cc. de la solution tannique à analyser ; on bouche le tube et l'on agite le tout par retournements successifs pendant environ 3 minutes ; on fixe ensuite le tube verticalement dans le support, et on l'abandonne au repos,

(1) Nous publierons prochainement ce procédé dans les *Annales de chimie analytique* comme travail original.

jusqu'à ce que le liquide surnageant la peau soit limpide; on ouvre alors la pince de Mohr, de façon que le liquide s'écoule lentement goutte à goutte; le liquide filtré est recueilli dans un verre, puis introduit à nouveau dans le tube filtrant, où il est agité avec la poudre de peau, dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut; puis on laisse s'écouler goutte à goutte le liquide épuisé par la poudre de peau. 50 cc. du liquide filtré sont évaporés au bain-marie, dans une capsule tarée; le résidu, séché à 100 degrés et pesé, constitue le non-tannin.

D'autre part, on évapore, dans les mêmes conditions, 50 cc. de la solution tannique primitive, bien clarifiée par filtration; le résidu est constitué par l'ensemble des matières fixes, tannantes et non-tannins, en solution.

En retranchant de cet extrait total l'extrait fourni par l'évaporation de la solution épuisée par la poudre de peau, on a, par différence, la quantité de matières tannantes, qu'on rapporte par le calcul à 100 de la matière tannifère essayée.

FERDINAND JEAN.

Dosage des corps simples contenus dans les composés organiques. — M. BERTHELOT (*Comptes rendus* du 11 décembre 1899, p. 1002). — La méthode générale que propose M. Berthelot, pour doser les corps simples contenus dans les composés organiques, consiste à comburer ceux-ci dans la bombe calorimétrique, au moyen de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères. La destruction des matières organiques s'accomplit ainsi d'une manière instantanée.

Voici comment peut s'effectuer le dosage des principaux éléments par cette méthode :

Carbone. — Il se dose sous forme d'acide carbonique, qu'on extrait avec la pompe (extractions et rentrées d'air). M. Berthelot a exécuté un grand nombre de fois cette opération, principalement sur les gaz.

Hydrogène. — Il se dose à l'état d'eau. Mais ce dosage exige l'emploi d'oxygène sec, et il faut chauffer la bombe au bain-marie, de façon à réduire l'eau en vapeur, qu'on entraîne par une suite d'extractions et de rentrées d'air, ce qui rend ce dosage peu facile.

Soufre et phosphore. — Le dosage de ces corps exige souvent l'addition d'une certaine dose d'un corps combustible, tel que le camphre ou la naphtaline. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryte, et le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Chlore. — Ce dosage s'effectue sous forme de chlorure d'argent. Le composé chloré doit être, dans plusieurs cas, additionné de camphre ou de naphtaline. On introduit, au préalable, dans la bombe, en proportion convenable, une solution aqueuse d'ar-

sénite de soude, de sulfite de soude ou de tout autre composé susceptible de ramener à l'état de chlorure ou d'HCl la petite quantité de chlore libre qui pourrait se produire dans les combustions. On vérifie qu'il n'y a pas de chlore libre dans les gaz qui s'échappent de la bombe, dont on ouvre le robinet après la combustion.

Brome. — Ce dosage s'effectue comme le précédent, mais un tour de main est nécessaire pour le réussir. En effet, quand on brûle un composé bromé (additionné au besoin de camphre ou de naphtaline) dans la bombe calorimétrique, en présence de l'eau ou d'une solution aqueuse contenant de l'acide arsénieux, le brome ne passe presque jamais entièrement à l'état d'acide bromhydrique ; une partie demeure à l'état de perbromure d'hydrogène, dans les gouttelettes projetées sur les parois. La tension du brome dans ce perbromure étant presque nulle, il n'est pas absorbé par la liqueur réductrice placée au fond, et le tour de main consiste à agiter fortement la bombe.

Iode. — Après la combustion et le refroidissement complet, on fait passer les gaz de la bombe à travers une solution d'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin. On aspire ensuite les gaz, toujours à travers la solution sulfitée, de manière à produire dans la bombe un vide partiel, puis on rétablit la pression atmosphérique, ce qui fait pénétrer une partie de l'acide sulfureux dans la bombe et ramène l'iode à l'état d'acide iodhydrique. On réunit toutes les liqueurs ; on lave la bombe et on dose l'iode sous forme d'iodure d'argent.

Métaux. — Le dosage des métaux s'effectue aisément, les combustions étant totales, soit directement, soit par addition de camphre. Par exemple, le picrate de potasse détonne et brûle dans l'oxygène comprimé, en laissant du carbonate de potasse.

Les métaux proprement dits laissent, suivant les cas, un oxyde de composition variable ou un métal libre.

Ainsi, l'argent se réunit en un globule au fond de la petite capsule de platine contenant la matière.

Le mercure se disperse en se volatilisant sur les parois de la bombe, où l'on doit le redissoudre au moyen de AzO^3H.

Essai des calculs d'acide urique. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1899). — Pour caractériser l'acide urique dans les calculs, on peut recourir à la réaction de la murexide ou aux autres réactions colorées recommandées par les auteurs. La réaction que signale aujourd'hui M. Denigès est une réaction de précipitation. Elle est fondée sur l'insolubilité de l'urate mercurique.

Pour faire l'essai, on prend quelques parcelles du calcul à essayer, qu'on mêle avec 5 à 6 cc. d'eau et 2 gouttes de lessive

des savonniers : on chauffe à l'ébullition ; on étend le mélange de son volume d'eau ; on filtre et on ajoute au filtratum refroidi le cinquième ou le quart de son volume de sulfate de mercure en solution acide (bioxyde de mercure 5 gr.; acide sulfurique 20 cc. eau 100 cc.) ; on agite ; si l'on obtient un précipité blanc floconneux, on peut conclure à la présence de l'acide urique dans le calcul examiné.

Cette réaction est très sensible et permet de déceler 1 à 2 centièmes de milligr. d'acide urique dans 1 cc. d'eau ; à cette dilution on n'obtient pas de précipité, mais il se produit une opalescence.

On peut appliquer ce procédé plus commodément que le microscope pour identifier l'acide urique déposé sur le fil, dans le procédé de Garrod pour la recherche de l'acide urique dans le sang ; il suffit, dans ce cas, après avoir lavé le fil dans quelques gouttes d'eau distillée, de le faire macérer dans 1 cc. d'eau alcanisée par une goutte de lessive de soude, d'acidifier avec une goutte de SO^4H^2 et d'ajouter 4 à 5 gouttes de sulfate de mercure pour avoir le précipité ou le trouble caractéristique.

Dosage acétimétrique des vinaigres. — M. DURIEU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er janvier 1900). — Le procédé que propose M. Durieu est le suivant : on prend un tube gradué de 25 cc. divisé en dixième de cc., et semblable à celui dont on se sert pour doser l'urée avec le procédé d'Esbach ; on introduit dans ce tube 6 cc. d'une solution de bicarbonate de soude au vingtième, puis 6 cc. d'alcool à 95°, en ayant soin de ne pas mélanger les liquides ; on ajoute ensuite 1 cc. d'une solution d'acide acétique cristallisable à 7 p. 100 ; le volume total arrive à la division 12 (la lecture se faisant de haut en bas) ; on ferme le tube avec le pouce, et on agite ; la réaction terminée, on porte le tube sur un récipient rempli d'eau, et on agite comme si l'on voulait faire un dosage d'urée ; à la deuxième lecture, on obtient, par exemple, 19,5.

On effectue une opération semblable avec 1 cc. du vinaigre à essayer, après s'être rendu compte qu'il ne renferme pas d'autre acide que l'acide acétique, et on obtient, par exemple, en deuxième lecture, 18,4 ; par un calcul très simple, on saura que le vinaigre renferme 59 gr. 70 d'acide acétique par litre.

Ce procédé donne des résultats à peu de chose près semblables à ceux que donnent les procédés habituels ; l'écart ne dépasse pas 1 gr. d'acide acétique pour 1 litre de vinaigre.

Ce procédé présente l'avantage d'être applicable aux vinaigres fortement colorés, dans lesquels les réactions sont peu appréciables.

Alcalimétrie des amines. — M. ASTRUC (*Comptes-rendus*, du 11 décembre 1899). — D'après les recherches de M. Astruc,

les amines grasses (méthylamine, diméthylamine, triméthylamine, hydrate de tétraméthylammonium, éthylamine, diéthylamine, triéthylamine, hydrate de tétraéthylammonium, propylamine, dipropylamine en solution aqueuse, tripropylamine en solution hydroalcoolique, butylamine, isobutylamine, amylamine en solution aqueuse, diamylamine en solution hydroalcoolique) sont monoacides à l'hélianthine et à la phénolphtaléine.

Les amines aromatiques primaires (aniline, ortho-toluidine en solution hydroalcoolique, paratoluidine en solution aqueuse, naphtylamine α et β en solution hydroalcoolique) sont neutres à la phénolphtaléine, et elles se comportent comme bases monoacides à l'hélianthine.

Il en est de même de la diméthylaniline, de la pyridine, de la quinoléine, de la phénylhydrazine et de l'hydroxylamine.

En opérant sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, M. Astruc a constaté que ce sel, en solution aqueuse, est acide à la phénolphtaléine et sensiblement neutre à l'hélianthine; il faut ajouter très approximativement 1 molécule d'alcali pour 1 molécule de sel, afin d'amener le virage à la phénolphtaléine.

Ces expériences, dont les résultats sont conformes aux données de la thermochimie, montrent que les amines grasses se conduisent comme des bases fortes, faisant virer les deux réactifs, tandis que les amines aromatiques accusent une fonction basique plus faible. Cette diminution de la basicité du radical ammoniaque est encore produite par la substitution d'un oxhydrile à un atome d'hydrogène de la molécule AzH^3 (hydroxylamine).

D'autre part, la substitution des deux radicaux gras aux deux atomes d'hydrogène ammoniacaux de l'aniline n'influe nullement sur la basicité du corps (diméthylaniline).

Même lorsque l'azote ammoniacal fait partie du noyau aromatique (pyridine, quinoléine), la basicité est encore abaissée d'un degré.

La phénylhydrazine se conduit elle-même comme base faible.

M. Astruc a examiné l'action d'une solution hydroalcoolique de diphénylamine, et il a constaté que l'introduction d'un nouveau radical aromatique dans la molécule d'aniline entraîne une diminution de la basicité, puisque ce corps est neutre aux deux réactifs.

Enfin, une diamine aromatique, la paraphénylènediamine, bien que possédant deux fonctions ammoniacales, est neutre à la phénolphtaléine et monoacide à l'hélianthine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthodes industrielles d'essais et d'analyses dans l'industrie du cuivre électrolytique. — M. TITUS ULKE

(*Engineer and Mining Journal*, 1898, p. 727). — Dans cette industrie, le travail de contrôle et de recherches peut être présenté ainsi :

		Déterminations.
Analyses quotidiennes	Solutions (électrolytes). —	Densité. Cu ou $CuSO^4$ Acides libres.
	Lingots de cuivre et anodes	Cu. Ag. Au.
Analyses hebdomadaires	Cathodes,	Cu. Ag. As. Sb.
	Boues de raffinage,	Cu. Ag. Au.
	Planches d'argent,	Ag. Au.
	Barres d'or,	Au.
	Solutions.	As. Sb. Fe. Cl.
Analyses irrégulières.	Scories de raffinage,	Cu. Ag. Au.
	Cuivre de cément,	Cu. Ag. Au.
	Cuivre brut,	As.
	Scories de four à cuve,	Cu.
	Charbons, eaux, incrustations, minerais, mattes.	Variable.

Lorsque les fours à cuve sont en marche, on fait ordinairement des dosages quotidiens des planches de cuivre, pour cuivre, or et argent, et des scories, pour cuivre.

La composition de l'électrolyte doit être souvent déterminée, afin de pouvoir contrôler l'affinage. En général, il suffit de doser le sulfate de cuivre, l'acidité libre, l'arsenic et l'antimoine.

Dosage de SO^4H^2 libre et de $CuSO^4$. — Pour déterminer ces deux éléments, on prélève quotidiennement 250 cc. de la solution électrolytique de chaque bac. On détermine la densité. On prend ensuite 10 cc. de la solution ; on dilue avec de l'eau chaude et on ajoute un léger excès de soude caustique titrée. On fait bouillir, on filtre et on lave. Dans le filtrat, on titre l'excès de soude avec SO^4H^2 titré et la phtaléine du phénol. Le précipité de cuivre est dissous dans un peu de AzO^3H dilué ; on rend ammoniacal et on titre au cyanure. On calcule ensuite la quantité de SO^4H^2 afférente au cuivre, pour sa transformation en sulfate, et on retranche cette quantité de l'acidité totale. La différence donne l'acidité libre en SO^4H^2.

Dosage de l'arsenic. — On introduit 10 cc. de la solution dans un ballon ; on ajoute quelques cristaux de sulfate ferreux et 20 cc. d'HCl, puis on distille. On recueille le distillat dans un vase conique, contenant juste assez d'eau pour recouvrir l'extrémité du tube de condensation. On continue la distillation presque jusqu'à siccité. On neutralise ensuite l'excès d'acide par la soude caustique, laissant la solution faiblement acide. On ajoute quelques gr. de bicarbonate de soude, 10 cc. de solution d'amidon et on titre avec une solution d'iode. Le temps exigé pour ce dosage est d'environ 1 heure, mais, en employant un petit ballon et 5 cc. de solution, l'opération dure environ 15 minutes.

Dosage de l'antimoine. — On prend 20 cc. de la solution ; on rend ammoniacal et on ajoute de l'hydrogène sulfuré. On laisse digé-

rer, on filtre et on traite le filtrat par HCl. On laisse reposer une nuit. On sépare l'arsenic de l'antimoine par HCl concentré, et on précipite l'antimoine dans le filtrat sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré. On filtre à travers un creuset de Glooch taré, et, après lavage au sulfure de carbone et à l'alcool, on pèse Sb^2S^3. On peut aussi dissoudre le précipité humide de Sb^2S^3, sur le filtre, avec du sulfure d'ammonium, le recueillir dans un creuset de porcelaine taré, l'oxyder par AzO^3H et peser Sb^2O^4.

Dosage du fer. — On prend 100 cc. de solution ; on oxyde ; on ajoute de l'ammoniaque ; on fait bouillir et on filtre ; on redissout et on précipite. On redissout Fe^2O^3, et on titre par une méthode courante.

Dosage du chlore. — On prélève 200 cc. de solution, et on titre avec une solution titrée de nitrate d'argent.

On peut aussi filtrer le précipité de chlorure d'argent dans un creuset de Gooch taré, laver, sécher et peser dans les conditions ordinaires. La quantité de chlore dans la solution oscille, en général, entre 0,001 et 0,05 p. 100.

Dosage du cuivre dans les lingots de cuivre, anodes, etc. — Si l'échantillon n'est pas homogène, on dissout 20 gr., dont on prend une partie aliquote pour l'électrolyse. S'il est homogène, on prend 1 gr. de tournure ou de limaille ; on dissout dans 3 cc. d'AzO^3H ; on dilue avec un peu d'eau et on ajoute 2 cc. d'ammoniaque et 3 cc. de SO^4H^2. On dilue à 150 cc. et on électrolyse.

Dosage du cuivre dans les scories. — On introduit 1 gr. de scorie dans une capsule de platine ; on dissout dans AzO^3H ; on laisse reposer et on décante la solution dans un vase conique. Le résidu est additionné d'un peu de SO^4H^2 concentré et d'un peu d'acide fluorhydrique ; on évapore jusqu'à production de fumées blanches de SO^4H^2. On reprend par l'eau et on ajoute à la première solution. On rend ammoniacal ; on filtre ; on redissout le précipité et on le reprécipite. Les solutions réunies sont titrées au cyanure. Temps requis : 1 heure et demie.

Dosage de l'arsenic dans les cathodes. — On introduit 20 gr. de matière dans un ballon ; on ajoute 75 à 100 cc. de solution de perchlorure de fer saturée et 75 cc. d'HCl, puis on distille.

On recueille dans un vase conique, comme il a été indiqué plus haut, et on titre avec une solution faible d'iode.

On peut aussi précipiter l'arsenic sous forme de sulfure et peser sous forme de As^2S^3, après lavage au sulfure de carbone et à l'alcool. Temps requis : 3 à 4 heures.

Dosage de l'arsenic dans le cuivre raffiné. — A 30 gr. de cuivre raffiné, on ajoute 30 gr. de chlorate de potassium, 50 cc. d'eau et 10 cc. d'HCl. On fait bouillir, on refroidit et on ajoute 20 cc. d'HCl ; on fait bouillir et on refroidit encore ; on ajoute 30 cc. d'HCl ; on fait bouillir une troisième fois et on fait une addition finale de 50 cc. d'HCl. On chauffe doucement pendant 10 minutes et on

décante soigneusement dans un vase conique. Au résidu (qui n'excède ordinairement pas 2 gr.) on ajoute un peu d'eau ; on décante de nouveau dans le même vase et on introduit enfin 2 gr. de chlorate de potassium. On fait bouillir, jusqu'à disparition complète du chlore. On transfère ensuite la solution de chlorure cuivrique dans un ballon de distillation, en y ajoutant le résidu insoluble et 20 gr. de plus de cuivre raffiné, ce qui porte à 50 gr. la prise d'essai.

On chauffe doucement, et on recueille dans un vase conique le distillat passant à travers un réfrigérant. A la fin, lorsque des soubresauts commencent à se produire, on ajoute 30 cc. d'HCl, à l'aide d'un entonnoir à séparation. Pendant la distillation, le chlorure cuivrique est réduit à l'état de chlorure cuivreux; on continue la distillation jusqu'à ce que des soubresauts commencent à se produire. Le distillat, dans lequel se trouve la totalité de l'arsenic, est alors traité par l'hydrogène sulfuré, et l'arsenic est dosé colorimétriquement de la façon suivante :

Dans un flacon contenant une solution saturée d'hydrogène sulfuré du même volume que le distillat, on verse une solution titrée d'acide-arsénieux (As^2O^3 dissous dans la potasse et acidifié par HCl) jusqu'à ce que l'intensité de la coloration soit la même que celle du distillat. Temps requis : 1 à 2 heures.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les lingots de cuivre. — On dissout 6 gr. du lingot du cuivre dans 15 cc. d'HCl, 30 cc. d'eau et 6 gr. de chlorate de potassium. On verse l'acide lentement et on chauffe doucement. On ajoute de nouveau 30 cc. d'HCl et on chauffe doucement.

On décante la solution. Les particules de cuivre non dissoutes n'excèderont pas 0 gr. 5. A la solution, on ajoute 1 gr. de chlorate de potassium et on fait bouillir pour chasser le chlore. La solution est ensuite introduite dans un ballon à distiller, avec le résidu insoluble ; on ajoute 4 gr. de l'échantillon de cuivre et on procède comme précédemment, en ajoutant à 2 reprises 20 cc. d'HCl. Le chlorure d'arsenic, dans le distillat, est précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé sous forme de As^2S^3.

Au résidu du ballon, on ajoute 75 cc. de solution saturée de chlorure de zinc, et on distille, en recueillant dans un nouveau vase. Le contenu du ballon est évaporé presque jusqu'à fusion. On laisse refroidir ; on ajoute 20 cc. d'HCl et on évapore de nouveau à fusion. On répète cette opération une troisième fois ; tout l'antimoine se trouve alors dans le distillat et peut être dosé sous forme de sulfure. Temps requis : environ 2 heures.

Dosage de l'or et de l'argent dans les lingots de cuivre, anodes, etc. — Suivant la teneur présumée, on prend 1 ou 2 *assay-tons*. On dissout dans AzO^3H et on filtre l'or. On ajoute au filtrat 2 cc. de solution saturée de chlorure de sodium, et, s'il ne paraît que peu ou

pas de précipité, un peu d'acétate de plomb et SO^4H^2, pour entraîner la petite quantité d'argent présente.

Dans le cas où l'on n'emploie que le chlorure de sodium, on laisse reposer une nuit le chlorure d'argent.

Les deux filtres contenant l'or et le chlorure d'argent sont calcinés dans un scorificateur. On prend des précautions de façon à n'avoir aucun entraînement mécanique pendant cette incinération, et on recouvre, s'il le faut, avec du bicarbonate de soude. On ajoute ensuite aux cendres du plomb jaune ; on scorifie et on termine comme de coutume. Temps requis : 24 heures.

Quelquefois, au lieu d'employer cette méthode, on pratique la scorification directe. On pèse 10 échantillons de 0,1 *assay-ton* chaque et on les scorifie chacun avec 50 gr. de plomb jaune. On enlève la scorie adhérente aux culots de plomb et on répète la scorification une deuxième fois, réunissant finalement 5 culots en un et obtenant ainsi deux culots de plomb, pesant chacun 12 gr. environ et correspondant à 0, 5 *assay-ton* du lingot original. Ces culots sont coupellés, comme d'ordinaire.

Dosage de l'or et de l'argent dans les boues de raffinage. — On pèse 2 prises d'essai de 1/20 *d'assay-ton* chaque, et on les scorifie à la façon ordinaire. On coupelle un des culots de plomb, et on pèse le bouton d'argent obtenu.

On enroule ce dernier dans une feuille de plomb, jusqu'à ce que son poids atteigne approximativement le poids du second culot de plomb, et on coupelle ensuite les deux et on pèse. La perte en poids du premier bouton donne la perte à la coupellation, laquelle doit être ajoutée, comme correction, au poids de l'autre bouton.

La scorie provenant de la scorification est scorifiée de nouveau avec du borax et 16 gr. de plomb pauvre, et le culot de plomb obtenu est coupellé. Le poids du bouton d'argent obtenu est ajouté au poids corrigé du second bouton.

Le départ s'exécute comme de coutume. Temps requis : 3 h.

Dosage de l'or et de l'argent dans les scories de raffinage. — On pèse 1 *assay-ton* de scorie, laquelle contient souvent 40 à 50 pour 100 de cuivre. On réduit à l'aide d'un fondant approprié, dans un creuset, et le bouton de cuivre obtenu est nettoyé, dissous dans AzO^3H et traité par la méthode décrite plus haut pour l'essai des lingots de cuivre.

Toutes ces méthodes, quoique commerciales, donnent, avec un peu de soin et d'habileté, des résultats parfaitement exacts.

P. T.

Présence possible de l'acide sulfurique et du cuivre dans l'eau distillée. — M. WENTZKY (*Pharm. Zeit.*, 1899, p. 712). — L'auteur recommande d'évaporer l'eau, non pas à la flamme du gaz d'éclairage, mais à celle de l'alcool. Il

peut, en effet, facilement arriver que SO^4H^2 contenu dans les produits de combustion du gaz soit absorbé par l'eau, et que celle-ci donne la réaction de SO^4H^2, bien qu'étant pure au début. Il en est de même pour le cuivre, les brûleurs Bunsen faits en cuivre pouvant donner lieu à des erreurs. Les faibles traces de combinaisons de cuivre qui sont entraînées avec les produits de combustion peuvent être absorbées par l'eau.

C. F.

Essai du fer réduit. — M. SAVILLE PECK (*Pharm. Journal*, 1899, t. 2, p. 109). — De la comparaison des diverses méthodes de dosage de ce médicament, il ressort que les procédés à l'iode et au chlorure-mercurique sont ceux qui donnent les meilleurs résultats.

Deux échantillons ont donné :

1° A l'iode : 39,03 et 82.01 de fer métallique p. 100.

2° Au sulfate de cuivre : 53.73 et 83.42.

3° Au chlorure mercurique : 38.45 et 81.19.

Le sulfate de cuivre est un procédé à abandonner. Le procédé à l'iode est décrit ainsi qu'il suit :

0 gr. 4 de fer réduit en poudre (tamis de soie n° 60) sont traités dans une fiole jaugée de 100 cc. avec 10 cc. d'eau et 2 gr. environ d'iode pur et sec (le poids d'iode doit être déterminé exactement) ; après réaction, laver les parois du flacon avec un peu d'eau distillée ; ajouter 1 gr. d'iodure de potassium, pour dissoudre l'excès d'iode, et complèter le volume de 100 cc. avec de l'eau distillée ; prélever 50 cc. de liquide clair, et titrer l'excès d'iode à l'hyposulfite de soude décinormal.

A. D.

Méthodes de préparation d'or ou d'argent d'épreuve. — M. JOHN W. PACK (*Mining and Scientific Press*, 1898). — 1° *Préparation de l'or d'épreuve.* — Après avoir dissous plusieurs onces d'or dans l'eau régale, on laisse déposer pendant plusieurs jours, afin de séparer le chlorure d'argent ; on filtre la solution, puis on évapore jusqu'à cristallisation, comme de coutume. Ici la méthode s'écarte de celles qui étaient anciennement pratiquées pour la réduction du chlorure d'or. Après avoir fortement dilué la solution avec l'eau distillée, on l'introduit dans un vase permettant de la verser lentement dans un autre récipient en verre contenant des morceaux d'aluminium pur. L'or est immédiatement précipité à l'état métallique, avec production d'un grand dégagement de chaleur. On retire les plus gros morceaux d'aluminium, puis on décante le liquide, et on lave plusieurs fois l'or précipité, par décantation, pour enlever toute trace d'acide libre. On ajoute HCl pur, pour dissoudre les petits morceaux d'aluminium, et on lave par

décantation, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide. Ensuite, on sèche et on fond l'or obtenu.

2° *Préparation de l'argent d'épreuve.* — On choisit de l'argent aussi exempt d'or que possible ; on le dissout dans AzO^3H pur, puis on laisse reposer pendant plusieurs jours ; on précipite ensuite l'argent sous forme de chlorure, en agitant pendant la précipitation, afin d'obtenir un précipité finement divisé. On lave par décantation jusqu'à non acidité.

On ajoute ensuite au précipité de chlorure plusieurs morceaux d'aluminium et suffisamment d'eau pour couvrir le tout. On additionne d'une petite quantité d'HCl, afin d'amorcer la réduction. Le chlorure d'argent est bientôt converti en argent métallique. On enlève les plus gros morceaux d'aluminium, et on lave l'argent déposé. On dissout l'aluminium en excès dans HCl, en chauffant légèrement ; puis on lave jusqu'à expulsion de toute trace d'acide libre ; on sèche l'argent et on le fond.

P. T.

Recherche des nitrites dans les eaux. — M. L. GOBLET (*Bull. Assoc. belge des Chimistes*, juillet 1899, p. 345). — La recherche des nitrites dans les eaux étant une opération importante, plusieurs méthodes ont été signalées, mais leur degré de sensibilité a été souvent contesté. L'auteur a vérifié et comparé deux procédés de recherche de nitrites indiqués au point de vue de leur facilité d'exécution et de leur sensibilité.

Le premier est le réactif de Griess, préparé en dissolvant 5 gr. de métadiamidobenzol dans l'eau distillée, ajoutant SO^4H^2 jusqu'à réaction nettement acide et complétant le volume à 1 litre ; ce réactif est conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

Le second est celui de Riegler, constitué par une solution aqueuse de naphtionate de soude et de β-naphtol (1).

Avec le réactif de Griess, on opère sur 100 cc. d'eau ; on ajoute 1 à 2 cc. de SO^4H^2 dilué et 1 cc. de métadiamidobenzol ; suivant la teneur en acide nitreux, il apparaît une coloration jaune allant jusqu'au jaune-brun.

Lorsqu'on a recours au réactif de Riegler, on met 10 cc. de la solution à examiner dans un tube à essai ; on ajoute 10 gouttes de réactif et 2 gouttes de HCl concentré, puis on agite. On incline le tube et l'on fait couler sur les parois 20 gouttes d'ammoniaque ; une zone rouge indique la réaction, qui est mieux caractérisée par la teinte rougeâtre que prend le liquide après agitation.

Le terme de sensibilité du réactif de Griess se manifeste par une réaction nette avec un dixième de milligramme dans 100 cc., tandis que le réactif de Riegler caractérise nettement la présence des nitrites à la dose de 5 millièmes de milligrammes dans un volume de 10 cc.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 193.

Il est indispensable de décolorer l'eau au moyen de l'hydrate d'alumine laiteux, quand on emploie le réactif de Griess pour la recherche des nitrites dans les eaux tourbeuses, et de n'employer, pour sa préparation, que SO^4H^2 exempt de vapeurs nitreuses.

G. S.

Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. — M. F. ZETSCHE (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, septembre 1899, p. 696). — L'auteur, ayant été chargé d'analyser les eaux de l'Elbe, rechercha, parmi les méthodes courantes, celle qui était la plus simple, la plus rapide et la plus pratique. Après avoir essayé successivement les méthodes de Mohr, de Bunsen et de Winkler, il arrêta son choix sur cette dernière ; il a pu, à l'aide de celle-ci, effectuer plus de 50 analyses avec un matériel très réduit. Tout son bagage consista en un certain nombre de flacons jaugés de 250 cc. à 300 cc. ; 1 flacon contenant environ 50 cc. d'une solution saturée de sulfate de manganèse ; 1 flacon contenant 100 cc. d'une solution alcaline d'iodure de potassium (48 gr. de soude caustique et 15 gr. d'iodure de potassium pour 100 cc.) ; 1 flacon contenant environ 500 cc. d'HCl concentré ; 1 flacon contenant une solution d'hyposulfite de soude N/100 ; 1 petit flacon renfermant de l'empois d'amidon ; une burette graduée ; 3 pipettes de 1 cc , 2 cc. et 5 cc.

Les flacons servant à l'opération contiennent de 10 à 15 perles de verre dont on connaît le volume ; on doit, en effet, tenir compte de celui-ci dans l'évaluation du volume d'eau. Lorsque ces flacons sont remplis d'eau, on les bouche de façon à empêcher toute rentrée d'air. On peut employer, si on le préfère, des flacons munis de bouchons de caoutchouc traversés par un tube de verre.

Pour faire le dosage, on remplit le flacon jusqu'à ce qu'il déborde, puis, à l'aide de la pipette de de 1 cc., on introduit rapidement 1 cc. de sulfate de manganèse, en faisant plonger l'extrémité de la pipette au fond du flacon ; puis, avec la pipette de 2 cc., on ajoute de la même façon 2 cc. de la solution d'iodure de potassium. On bouche vivement le flacon et on agite vigoureusement ; les liquides se trouvent mélangés par les perles. Quand le précipité d'hydrate de manganèse s'est déposé, on débouche le flacon et on y introduit sans perdre de temps 5 cc. d'HCl ; on bouche et on agite de nouveau. Quand le précipité est complètement dissous, on verse le contenu du flacon dans un vase plus grand, et on titre l'iode mis en liberté par l'hyposultite de soude N/100. Pour faire le calcul, il faut tenir compte des 3 cc. d'eau déplacés au début de l'opération, ainsi que du volume occupé par les perles. Quant aux 5 cc. d'HCl ajoutés après l'oxydation, on n'a pas à en tenir compte.

Si l'on opère avec soin, les résultats obtenus sont d'une exactitude rigoureuse.

Bien que l'auteur ne mentionne pas les différentes phases de la réaction, nous croyons devoir les mettre sous les yeux des lecteurs.

$$SO^4Mn + 2(NaOH) = SO^4Na^2 + Mn(OH)^2$$
$$2[Mn(OH)^2] + O = Mn^2O^3.H^2O + H^2O$$
$$Mn^2O^3 + 6\,HCl = 2MnCl^2 + 3\,H^2O + 2\,Cl$$
$$2\,IK + 2\,Cl = 2\,KCl + 2\,I$$

J. W.

Essai du citrate de lithine. — M. LYMAN F. KEBLER (*Amer. Journ. of pharm.*, 1899, p. 137).— Ce sel est très employé aujourd'hui en pharmacie et se présente sous la forme hydratée ou anhydre. L'une comme l'autre doivent, au préalable, répondre aux essais suivants : une solution de citrate à 5 p. 100, acidulée par l'acide acétique, ne doit rien donner avec l'hydrogène sulfuré, l'oxalate d'ammoniaque ou le nitrite de soude et de cobalt ; la solution neutre ne doit donner qu'une légère coloration avec le sulfhydrate d'ammoniaque ; acidulée par AzO^3H, elle ne doit se troubler ni avec l'azotate d'argent, ni avec le chlorure de baryum.

Le sel hydraté ne perd pas complètement son eau d'hydratation à 100 degrés; à cette température, la perte n'est que d'environ 3 molécules sur 4 ; même à 120 degrés, la perte n'est pas encore complète, et, pour être sûr de la parfaite dessiccation, il faut porter le sel à 140 degrés.

Pour le dosage du citrate de lithine, on opère de la façon suivante : environ 0 gr. 50 du sel anhydre, réduit en poudre, sont placés dans une capsule de platine et on y ajoute goutte à goutte 1 cc. de SO^4H^2 concentré ; on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes, puis on incinère. Le citrate de lithine est entièrement converti en sulfate ; 1 gr. de citrate anhydre correspond à 0 gr. 7861 de sulfate, et le poids de sulfate trouvé, multiplié par 1.272, donne la quantité de citrate, qui doit être comprise, suivant la Pharmacopée des Etats-Unis, entre 98,5 et 99 p. 100.

H. C.

Essai des benzoates et salicylates de lithine. — M. LYMAN F. KEBLER (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1899, p. 61). — *Benzoate de lithine.* — Ce sel doit être soluble dans 4 parties d'eau à 15 degrés et dans 12 parties d'alcool à la même température, ou bien dans 2 parties 1/2 d'eau bouillante et dans 10 parties d'alcool bouillant. La présence du benzoate de soude augmente la solubilité dans l'eau et diminue celle dans l'alcool.

La réaction du sel doit être neutre au tournesol.

En additionnant d'un léger excès d'HCl la solution du sel à 5 p. 100 dans l'eau, on obtient un abondant précipité d'acide benzoïque ; en séparant celui-ci par filtration, on obtient un

liquide qui ne doit donner qu'une très légère opalescence par le chlorure de baryum.

En évaporant à sec, au bain-marie, une certaine quantité du filtrat primitif, le résidu doit être soluble dans 5 parties d'alcool absolu, et l'addition d'un égal volume d'éther ne doit y donner aucun précipité. Une solution aqueuse de ce résidu à 2 p. 100 ne doit rien donner, si l'on y ajoute une petite quantité de la solution de nitrite de soude et de cobalt.

Si l'on dissout 0 gr. 50 du benzoate dans 25 cc. d'un mélange de 10 parties d'eau et de 15 parties d'alcool, acidulé par AzO^3H, la solution ne doit donner qu'une légère opalescence par l'addition de quelques gouttes d'azotate d'argent.

La présence des métaux, de la chaux, du fer, etc., doit être recherchée par les méthodes usuelles.

Le dosage du benzoate de lithine peut se faire de la façon suivante : on mélange 0 gr. 50 du sel dans une capsule de platine avec 2 gr. de sulfate d'ammoniaque pur et sec. On chauffe graduellement, en ayant soin d'éviter les projections, et on porte finalement au rouge ; le résidu est du sulfate de lithine ; 1 gr. de benzoate de lithine sec doit donner 0,430 de sulfate de lithine. Le poids de sulfate de lithine, multiplié par 2,3256, donne la proportion de benzoate.

La Pharmacopée des Etats-Unis exige 99,6 p. 100 de sel pur.

Salicylate de lithine. — La recherche des impuretés contenues dans ce sel peut se faire suivant la marche qui vient d'être décrite pour le benzoate. Le dosage du sel s'obtient également de la même manière.

1 gr. de salicylate de lithine pur et sec doit donner 0 gr. 38224 de sulfate de lithine. Le poids du sulfate, multiplié par 2,61615, donne la proportion de salicylate.

H. C.

Indice de saponification des corps gras. — M. A. LEMOINE (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, janvier 1899, p. 26). — L'indice de saponification exprime le nombre de milligrammes de potasse, KOH, nécessaires pour neutraliser les acides contenus, soit à l'état libre, soit sous forme d'éthers alcooliques, dans 1 gr. de matière grasse.

Sans repousser cette expression, d'un usage très commode vis-à-vis de l'industrie, on pourrait en adopter une autre, plus conforme aux principes de la chimie organique et pouvant figurer dans la représentation centésimale des corps gras.

Une molécule organique ne présentant le caractère acide que lorsqu'elle renferme le radical carboxyle CO^2H, on peut traduire l'indice de saponification par la proportion de carboxyle que peuvent fournir 100 gr. de matière grasse, en subissant la saponification aqueuse.

En tenant compte de la valeur normale du carboxyle, soit 45, on obtiendra le rendement centésimal d'une matière grasse en carboxyle, en multipliant l'indice potassique par le facteur 0,080356.

Cette expression représente le carboxyle existant réellement, c'est-à-dire l'acidité libre perceptible aux indicateurs ; elle est tout indiquée pour exprimer l'indice d'acidité ou de rancidité. Lorsque les acides se trouvent engagés en combinaison, le carboxyle n'existe plus intégralement ; il a été altéré par le fait de la condensation des acides gras et des alcools avec élimination d'eau. Il ne reste que CO ou CO^2 suivant le mode d'éthérification.

La deuxième hypothèse, qui envisage les éthers comme des sels des radicaux alcooliques, est la plus simple au point de vue analytique.

L'auteur propose d'appeler *oxycarbonyle* ce radical CO^2, ou carboxyle privé d'hydrogène, qui représente l'*acidité latente* des matières grasses, correspondant à l'indice d'éther des chimistes allemands. Sa valeur normale est 44.

Cet indice s'obtiendra en multipliant l'indice potassique par le facteur 0,07857 ou l'indice de carboxyle par le facteur 0,97777.

Au lieu des indices potassiques, il est donc plus scientifique d'adopter les dénominations analytiques suivantes :

Pour l'acidité virtuelle : carboxyle p. 100
— latente : oxycarbonyle. p. 100.

Ainsi, avec une huile d'arachide donnant les indices suivants, exprimés en milligrammes de KOH par gramme de matière.

Indice de saponification	190,60
— d'acidité	19,48
— d'éther	171,12

on obtiendrait :

	Indice de saponification
1° en carboxyle. . . .	15,316 p. 100
2° en oxycarbonyle. . .	14,974 p. 100

Cette nouvelle notation répond scientifiquement à la réalité immédiate, tandis que l'ancienne n'est justifiée que par l'usage industriel.

L'auteur termine l'énoncé de ces principes en indiquant, dans un grand tableau, les indices de saponification des principales matières grasses et les quantités d'oxycarbonyle et de carboxyle p. 100 qui y correspondent.

Dosage des huiles essentielles dans les eaux-de-vie. — M. E. BECKMANN (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel,* septembre 1899, p. 709). — L'auteur, après

s'être livré à une série d'essais ayant pour but une vérification des méthodes de Marquardt, de Rœse et de Traube, conclut qu'aucune de ces méthodes ne fournit de bons résultats. Il propose un nouveau procédé, qui consiste à transformer les huiles essentielles en éthers nitreux et à doser l'acide nitreux dans ces éthers.

On fait dissoudre, dans 50 cc. de l'eau-de-vie à examiner, 30 gr. de chlorure de calcium anhydre (celui-ci s'empare de la plus grande partie de l'alcool éthylique) et l'on a soin de refroidir le mélange.

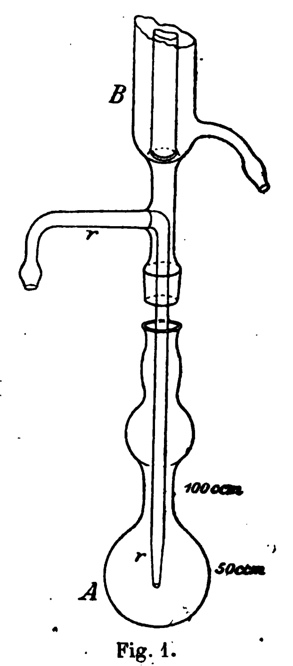


Fig. 1.

On épuise au tétrachlorure de carbone, en traitant le mélange alcoolique à trois reprises différentes par ce liquide. La première fois, on agite le mélange avec 30 cc. de tétrachlorure pendant 15 minutes ; on répète la même opération 2 fois avec 20 cc. du même dissolvant, en agitant pendant 10 minutes. On réunit les trois liqueurs et on lave avec 25 cc. d'eau ; après avoir agité pendant 5 minutes, on ajoute encore à l'eau de lavage 15 gr. de chlorure de calcium, afin d'enlever les dernières portions d'alcool éthylique. Cette eau est épuisée de nouveau par le tétrachlorure qui a servi au premier traitement ; on ajoute un peu de sulfate de soude calciné en poudre, pour faire disparaître le trouble dû à l'eau.

Afin de transformer les huiles essentielles en nitrites, on verse le tétrachlorure dans un petit matras A, surmonté d'un réfrigérant ascendant B, qui, à sa partie inférieure, laisse passer un tube *r*, par lequel on fait arriver l'acide nitreux. Lorsqu'il y a des alcools supérieurs, la liqueur se trouble au début, mais s'éclaircit bientôt. La présence de l'alcool éthylique empêche le trouble de se produire et donne même lieu à la formation de nitrite d'éthyle, qui vient se rassembler dans le col du matras. La chaleur de la main suffit à l'éloigner, si en même temps on a soin de soulever le réfrigérant. Lorsqu'on juge la réaction terminée, on chauffe encore pendant 1/4 d'heure au bain-marie, sans interrompre le courant de gaz nitreux, et en évitant de faire bouillir le tétrachlorure. Pour chasser l'excès d'acide nitreux, on fait arriver un courant de CO^2 bien sec, en même temps qu'on fait bouillir légèrement le liquide. On laisse refroidir dans un courant de CO^2, puis on procède au dosage des nitrites ; celui-ci s'effectue directement sur la solution du tétrachlorure, qu'on

traite par le chlorure ferreux et HCl. On détermine volumétriquement le protoxyde d'azote qui se dégage.

L'appareil dont se sert l'auteur est figuré ci-contre ; il diffère de celui qui est employé dans le dosage des nitrates par le tube F, qui arrive presque au fond du ballon, et par le tube de dégagement G, qui traverse un réfrigérant K et qui a pour but de faire refluer le tétrachlorure dans le ballon.

Mode opératoire. — On aspire pour faire monter l'eau par F. On fait bouillir l'eau dans le ballon, pour chasser l'air par le tube

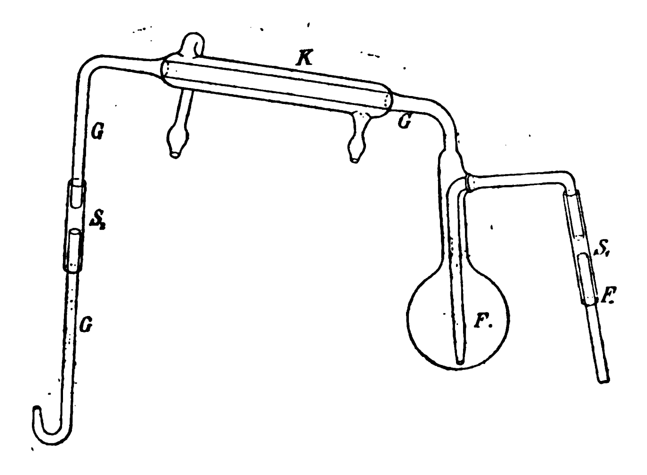


Fig. 2.

G, qui plonge dans la lessive de soude ; on ferme le caoutchouc S_1 à l'aide d'une pince de Mohr ; puis, continuant à chauffer, on chasse l'eau par F ; ce tube doit toutefois être toujours plein d'eau. On éloigne un instant la flamme, et on fait plonger le tube F dans le petit matras A, puis on soulève la pince en S_1. Il se produit aussitôt une aspiration et le tétrachlorure pénètre dans le ballon.

Le petit matras A étant gradué, il est facile de faire pénétrer un volume connu de liquide dans le ballon. On fait arriver de la même manière environ 30 cc. d'une solution concentrée de chlorure ferreux dans HCl à 25 p. 100.

On chauffe avec précaution, et, lorsque tout le gaz a été recueilli, on le mesure. On ramène par le calcul le volume à la température de zéro et à la pression de 760. Ce volume, multiplié par 0,00394, donne la quantité d'alcools supérieurs évalués en alcool amylique.

J. W.

Nouvelles réactions pour la recherche des composés nitrés. — MM. MULLIKEN et BARKER (*Amer. chem. Journal*, 1899, p. 271). — Vortmann a déjà indiqué un procédé basé sur la

formation de la chloropicrine, qui se produit lorsque l'on fait bouillir un composé nitré avec une solution d'hypochlorite de chaux, et qui est facilement décelable par son odeur.

Vortmann prétendait que tous les composés nitrés donnaient la réaction de la chloropicrine ; ceci est évidemment une erreur, car les nitrophénols ou les autres composés nitrés aromatiques ne donnent, dans les conditions indiquées précédemment, que des traces peu appréciables de chloropicrine. La réaction colorée obtenue avec la potasse caustique (coloration jaune ou rouge qui se produit à l'ébullition) n'est pas non plus d'une grande précision et ne permet pas toujours de conclure.

Les auteurs croient intéressant de signaler une première méthode, qui donne un sérieux avantage sur les anciens essais et qui est d'un caractère plus général.

Cet essai est basé sur ce que tous les composés nitrés, sans exception, lorsqu'ils sont dissous dans de l'alcool dilué contenant quelques traces de chlorure de calcium neutre, sont très aisément réduits par la poudre de zinc et donnent naissance à des hydroxylamines. Cette réaction n'est pas nouvelle. Bamberger et Wohl l'ont appliquée en 1895 à la préparation de la phénylhydroxylamine. Le mode opératoire pour l'essai qualitatif est le suivant : on dissout 3 ou 4 gouttes du composé nitré à examiner dans 3 cc. d'alcool à 50° ; on ajoute à ce mélange 5 ou 6 gouttes d'une solution de chlorure de calcium à 10 p. 100 ; puis on chauffe jusqu'à l'ébullition. On filtre et on fait tomber quelques gouttes du liquide filtré dans une solution concentrée d'azotate d'argent ammoniacal dans l'alcool dilué. Les hydroxylamines sont des réducteurs très énergiques, et les composés nitrés seuls ne donnent aucun dépôt au miroir d'argent, mais un précipité blanc ou jaunâtre.

Dans la série grasse, les auteurs ont opéré avec les mono-dérivés nitrés du méthane, de l'éthane, du pentane et avec la chloropicrine ; dans la série aromatique, avec les mono-dérivés du benzène, du toluène, du naphtalène, du chlorobenzène, du bromobenzène, de l'anisol, de l'acide cinnamique dibromé, de l'acide benzoïque, de l'acide benzènesulfoné, avec les dinitro-dérivés du benzène, de l'aniline et du phénol, et avec les trinitro-dérivés du benzène, du toluène, du xylène, du phénol et du triphénylméthane, etc.

Le second essai, indiqué par des auteurs, pour la recherche des composés nitrés, est basé sur la réaction bien connue de Coupier.

On opère de la manière suivante :

Trois ou quatre gouttes du composé nitré sont portées à l'ébullition, pendant deux ou trois minutes, dans un tube à essai, avec 2 cc. d' « aniline pour rouge » (obtenue en mélangeant parties égales d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine), 2 cc. d'eau distillée, 2 cc. HCl concentré (D = 1,2) et environ 1 gr.

de limaille de fer. Les réactifs doivent être très soigneusement mesurés dans une petite éprouvette graduée, car un excès d'HCl empêche la coloration finale, et un trop petit excès la diminue en intensité et en pureté. La coloration rouge due à la rosaniline s'obtient en faisant couler quelques gouttes du liquide provenant de l'expérience dans un tube à essai à moitié rempli d'acide acétique dilué. Lorsqu'il n'existe pas trace de composés nitrés, on n'obtient qu'un liquide incolore ou quelquefois légèrement jaunâtre.

Le réactif « huile d'aniline pour rouge » doit être incolore, ce qu'on obtient facilement par la distillation, et il peut se conserver pendant plusieurs mois dans ces conditions, si on l'enferme dans un flacon bien bouché et en verre noir.

H. C.

Dosage de l'essence de moutarde. — M. JORISSEN, (*Journ. de pharm. de Liège*, juin 1899, p. 157). — Le dosage de l'isosulfocyanate d'allyle, qui constitue la majeure partie de l'essence de moutarde, est intéressant, parce qu'il permet de connaître la quantité de principe actif contenue dans l'essence de moutarde officinale, l'alcoolat de moutarde, les papiers sinapismes, etc., et il fournit des données importantes pour vérifier la pureté des condiments.

L'essai est basé sur la formation de la thiosinamine, qui prend naissance lorsqu'on met en présence l'isosulfocyanate d'allyle, l'ammoniaque et l'alcool.

La Pharmacopée allemande indique le mode opératoire suivant : on introduit dans un petit ballon 3 gr. d'essence de moutarde, 3 gr. d'alcool et 6 gr. d'ammoniaque à 10 p. 100. Le liquide s'éclaircit peu à peu et abandonne des cristaux de thiosinamine; on décante le liquide, qu'on évapore lentement au bain-marie ; on ajoute les cristaux au contenu de la capsule et on rince le petit ballon avec un peu d'alcool ; on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à poids constant ; on obtient ainsi environ 3 gr. 50 de thiosinamine, sous forme de masse cristalline, fusible à 70 degrés, d'une odeur alliacée, mais nullement irritante, soluble dans deux parties d'eau chaude, en donnant un liquide neutre au tournesol.

Plusieurs autres méthodes ont été décrites, parmi lesquelles l'auteur résume les suivantes :

Pour l'essai des papiers sinapismes, Dieterich prélève une surface déterminée de papier, qu'il débite en petites bandelettes. Ces bandelettes sont introduites dans un ballon avec 50 cc. d'eau ; on agite, et, au bout de 10 minutes, on ajoute 5 cc. d'alcool. On relie le ballon à un refrigérant et on distille 20 à 25 cc. de liquide dans un ballon jaugé de 100 cc., contenant 10 cc. d'ammoniaque

à 10 p. 100. On complète le volume à 100 cc. et on ajoute au mélange un excès de nitrate d'argent. On recueille sur filtre taré le sulfure d'argent, après 12 à 24 heures ; on le lave ; puis on le dessèche à 100 degrés, jusqu'à poids constant. Le poids trouvé est multiplié par le coefficient 0,4301 et rapporté à 100 cm. carrés de papier.

Suivant Forster, pour l'essai de la farine de moutarde, on introduit 25 gr. de farine dans un ballon avec de l'eau ; au bout d'une demi-heure, on distille dans un courant de vapeur, en faisant plonger l'extrémité du réfrigérant dans un ballon contenant 50 cc. d'alcool saturé d'ammoniaque. On distille environ 200 cc. et on laisse reposer pendant 12 heures après avoir bouché le récipient. Le liquide est ensuite chauffé à l'ébullition et additionné d'un excès d'oxyde rouge de mercure. On ajoute au liquide tiède une quantité de cyanure de potassium suffisante pour dissoudre l'excès d'oxyde mercurique, de manière à isoler le sulfure mercurique formé.

On recueille le précipité, on le lave, on le sèche et on pèse ; ce poids, multiplié par 0,4266, donne la quantité correspondante d'isosulfocyanate d'allyle.

Dirks et Schlicht préfèrent oxyder par le permanganate le liquide distillé et précipiter par le chlorure de baryum SO^4H^2 formé.

1 partie SO^4Ba = 0,4249 d'isosulfocyanate d'allyle.

M. Gadamer a indiqué (1), pour l'essence de moutarde, le procédé suivant :

On mélange 2 gr. d'essence avec 98 gr. d'alcool ; on introduit 5 cc. de ce liquide dans un ballon jaugé de 50 cc. avec 25 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent et 5 cc. d'ammoniaque. Après 24 heures, on complète le volume, on filtre et on prélève 25 cc. du liquide ; on ajoute 4 cc. d'AzO^3H et quelques gouttes de sulfate ferrique; puis on dose l'excès d'argent avec une solution décinormale de sulfocyanate d'ammoniaque. Une molécule d'isosufocyanate d'allyle correspond à deux molécules de nitrate d'argent.

Enfin, Grüstzner dose le soufre de l'essence de moutarde sous forme de sulfate de baryte, après oxydation par le peroxyde de sodium.

On dissout 0 gr. 20 d'essence dans 10 cc. d'alcool ; on ajoute 3 à 5 gr. d'ammoniaque, puis on laisse reposer pendant une nuit. On chauffe le liquide au bain-marie, pour chasser l'ammoniaque, et, après refroidissement, on ajoute une petite quantité d'une solution de peroxyde de sodium préparée à froid. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène ; on acidule par HCl et on précipite par le chlorure de baryum.

(1) *Journ. pharm. de Liège*, t. VI. p. 119.

On admet d'habitude que l'essence de moutarde renferme au minimum 30 p. 100 de soufre ; d'après l'auteur, ce chiffre serait exagéré ; car, d'après les résultats obtenus, 100 parties d'essence de moutarde ne contiennent pas plus de 88,48 parties d'isosulfocyanate d'allyle. Une essence naturelle, renfermant 28,60 de soufre, serait donc une essence pure.

On peut admettre que 100 gr. d'essence de moutarde contiennent 28 gr. 60 de soufre, fournissant, après oxydation, 208 gr. 24 de sulfate de baryte. 1 gr. de sulfate de baryte correspond à 0 gr. 4802 d'essence naturelle.

Après transformation en thiosinamine et oxydation du soufre par le peroxyde de sodium, on peut titrer volumétriquement SO^4H^2 formé, par une solution titrée de chlorure de baryum, en précipitant le baryum en excès par le carbonate de soude et titrant l'excès de carbonate de soude par HCl. Cette méthode n'est guère plus rapide que le procédé gravimétrique.

G. S.

BIBLIOGRAPHIE

Groupements cristallins, par F. Wallerant. ; 1 vol. de 81 pages (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). — Prix du vol. relié à l'anglaise : 2 fr. — Ce petit volume fait partie du nouveau recueil : *Scientia*, ayant pour but l'exposé des questions scientifiques à l'ordre du jour.

Dans son volume, M. Wallerant s'est proposé d'étudier les groupements cristallins, de rechercher les lois qui président à l'orientation des cristaux, ainsi que les causes qui en déterminent la formation.

Après avoir, dans la première partie, donné quelques généralités sur la structure des corps cristallisés, il fait l'historique des études auxquelles l'étude des cristaux a donné lieu. Il étudie ensuite le rôle des éléments de symétrie de la particule dans la formation des groupements.

Vient ensuite la classification des groupements et la description des principaux d'entre eux.

Ce petit volume sera lu avec grand intérêt par les chimistes.

MM. Carré et Naud ont édité les petits volumes de cette collection avec les soins dont ils sont coutumiers.

Versailles, ses eaux, leur quantité, leur qualité, par M. Gavin, 1 vol. 109 pages (Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine Dubois, Paris). — M. Gavin, inspecteur principal du service des eaux de Versailles, en retraite, a fait, avec M. Lacour, pharmacien principal de l'armée, une étude complète des eaux de Versailles. Le but qu'il s'est proposé, en publiant le volume actuel, a été de mettre fin à la légende qui veut que l'air de Versailles ne soit pas sain et que les eaux y soient de mauvaise qualité.

La première moitié du livre est consacrée à l'étude chimique et bactériologique des diverses eaux qui alimentent la ville de Versailles.

La seconde partie est une étude historique de Versailles, de son palais et de ses parcs, dans lesquels l'auteur décrit les divers travaux qui ont été faits autrefois pour assurer l'approvisionnement en eau.

M. Gavin possède dans tous ses détails le sujet qu'il traite. C'est ce qui donne à son travail une grande valeur.

Nous le signalons tout particulièrement aux chimistes, en raison du soin avec lequel la partie chimique et bactériologique a été traitée.

X. R.

Chemisch - technische Untersüchungsmethoden (*Méthodes d'analyses chimiques appliquées à l'industrie*), par le Dr Lunge. (Tome II). — 1 vol. de 804 pages, avec 143 gravures sur bois, intercalées dans le texte. (Jules Springer, éditeur à Berlin). — Prix 16 marks.

Nous avons rendu compte, dans les *Annales de chimie analytique*, (1899, p. 391), du premier volume de cet important et remarquable ouvrage. Le deuxième volume vient de paraître. Il traite de l'analyse des métaux (le fer, par M. Beckert, et les autres métaux, par M. Pufahl), des analyses d'engrais (Bœttcher) et de fourrages (Barnstein), de l'essai des matières explosives (Guttmann) et des allumettes (Jettel), de la fabrication du gaz et des produits ammoniacaux (Pfeiffer), du goudron de houille (Kœhler) et des couleurs minérales (Gnehm). La rédaction et l'impression de ce volume ne cèdent en rien à celles du premier, de sorte qu'il ne nous reste qu'à attendre l'apparition du troisième et dernier volume pour admirer l'ouvrage complet et éminemment pratique du savant professeur de l'Ecole Polytechnique de Zurich.

D. Sidersky.

Annuaire du Bureau des longitudes de 1900. — 1 vol. de 800 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 1 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. A. Cornu sur les machines génératrices de courants électriques et la notice sur les nouveaux gaz de l'atmosphère, par M. G. Lippmann.

Parmi les innovations, notons que toutes les heures sont exprimées en temps civil compté de 0 h. à 24 h.; plusieurs horaires de chemins de fer étrangers ont d'ailleurs adopté ce mode de division.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Projet de loi réglementant la fabrication et la vente de la saccharine. — Désireux de sauvegarder l'intérêt de la santé publique, en même temps que celui de l'industrie sucrière, le gouvernement a déposé sur le bureau de la Chambre des députés, dans la séance du 16 novembre 1899, le projet de loi dont la teneur suit :

Article premier. — Est interdit, pour tous usages autres que la thérapeutique ou la pharmacie, l'emploi de la saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle, possédant un pouvoir sucrant supérieur à celui du sucre de canne ou de betteraves, sans en avoir les qualités nutritives.

Art. 2. — La fabrication desdites substances ne peut avoir lieu que dans les usines soumises à la surveillance permanente du service des contributions indirectes.

Les frais de surveillance sont à la charge des fabricants. Le décompte en sera arrêté annuellement par le Ministre des finances, d'après le nombre et le traitement des agents attachés à chaque usine.

Article 3. — Les quantités fabriquées sont en compte et la vente n'en peut être faite qu'à des pharmaciens.

Article 4. — Les pharmaciens sont comptables des quantités qu'ils on reçues ; ils ne peuvent vendre ou employer les substances susdésignées que sur l'ordonnance d'un médecin.

Ils devront porter sur leur registre d'ordonnances les quantités livrées en nature, celles employées pour la préparation des médicaments avec la désignation de ces médicaments, le nom et la demeure du client à qui auront été livrés les substances en nature ou les médicaments composés avec lesdites substances.

Tous les trois mois, ils devront totaliser les quantités reçues et celles vendues, soit en nature, soit dans les médicaments, sur ordonnances de médecins.

Les infractions aux dispositions du présent article seront constatées, et les procès-verbaux dressés dans les formes prévues par les lois et règlements sur l'exercice de la pharmacie.

Article 5. — Sera puni de l'emprisonnement pendant trois mois au moins, deux ans au plus, et d'une amende de cinq cents francs (500 fr.) au moins, de dix mille francs (10.000 fr.) au plus, ou de l'une de ces deux peines seulement :

Quiconque aura fabriqué ou livré les substances désignées à l'article premier en dehors des conditions prévues par la présente loi.

Et quiconque aura sciemment exposé, mis en vente ou vendu des produits alimentaires (boissons, conserves, sirops, etc...) mélangés desdites substances.

La confiscation des objets saisis sera prononcée.

Sera présumé avoir connu le mélange illicite et sera, dès lors, responsable du délit, tout marchand qui ne fournira pas les renseignements pour permettre la poursuite du vendeur ou de l'expéditeur des substances désignées à l'article premier ou des produits auxquels ces substances auraient été mélangées.

Article 6. — Des décrets détermineront les obligations des fabricants, ainsi que les formalités à remplir pour la circulation des substances désignées à l'article premier.

Les contraventions aux dispositions de ces décrets seront punies de cent à mille francs (100 à 1.000 fr.).

Article 7. — En cas de récidive, les pénalités édictées par la présente loi seront doublées, et la peine de l'emprisonnement, dans le cas prévu à l'article 5, devra être prononcée.

L'article 463 du Code pénal sera applicable, même en cas de récidive, aux délits prévus par la présente loi.

Le sursis à l'exécution des peines d'amende edictées par la présente loi ne pourra être prononcé en vertu de la loi du 26 mars 1891.

Article 8. — La présente loi est applicable à l'Algérie et aux colonies.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 11 septembre au 2 octobre 1899 (1).

292.705. — 2 septembre 1899. — **Spitteler.** — Procédé pour obtenir des solutions limpides des paranucléoalbumines impures.

292.983. — 2 octobre 1899. — **Société générale pour la fabrication des matières plastiques.** — Nouvelle composition pour la fabrication du celluloïd sans camphre.

292.992. — 2 octobre 1899. — **Société Anonyme des mines de Yauli.** — Procédé de fabrication des acides anhydres en général par l'emploi de l'acide vanadique rouge ou de ses dérivés.

293.452. — 12 septembre 1899. — **Verley.** — Préparation de certains sulfates organiques et des subtances qui en dérivent.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

ERRATA.

Dans l'article intitulé : *Recherche de la gélatine dans les pastilles et les pâtes de gomme*, que nous avons publié dans le numéro de février 1900 de ce Recueil (page 63), une erreur typographique, qui a échappé à la correction, nous a fait dire que les véritables pastilles de gomme se dissolvent en *quelques secondes* ; il faut lire : *en quelques minutes*.

Page 41. — Rétablir l'orthographe exacte des noms propres de la manière suivante :

Märcker, Allihn et Jesser.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Précautions à prendre pour assurer l'exactitude de certains dosages acidimétriques.

Par M. L. Magnier de la Source.

Les phénomènes dont je me propose de parler ici peuvent, au premier abord, paraître bien peu dignes de fixer l'attention ; j'espère cependant arriver à faire voir que leur connaissance n'est pas dénuée de tout intérêt pratique. Le fut-elle, ces phénomènes n'en mériteraient pas moins d'être signalés, car leur étude jette une certaine lumière sur diverses constatations étranges que tout praticien est amené à faire au cours de ses travaux quotidiens, constatations qui l'amènent parfois à douter des résultats d'une analyse exécutée pourtant avec les soins les plus méticuleux.

N'est-il pas, d'ailleurs, toujours intéressant de chercher à surprendre le mécanisme de réactions sur lesquelles sont basées des méthodes que nous appliquons à toute heure, réactions simples en apparence, fort complexes en réalité, et soumises à l'influence d'une foule d'actions perturbatrices dont les effets peuvent soit s'ajouter, soit se détruire, suivant les circonstances dans lesquelles on opère ?

I

Parmi les nombreux indicateurs employés pour reconnaître le passage d'un liquide de l'état acide à l'état alcalin, l'un des meilleurs est, sans contredit, la solution alcoolique de phénolphtaléine. Cet indicateur est d'une sensibilité exquise ; les acides les plus faibles l'impressionnent, et la coloration rose qu'il prend, en présence du plus léger excès d'une base énergique, se produit brusquement par addition d'une seule goutte d'une liqueur au 1/50 d'équivalent à 20 ou 25 cc. de liquide neutre.

Il semble donc que, secondé par un si précieux auxiliaire, le chimiste ne puisse jamais éprouver la moindre hésitation dans le dosage volumétrique des acides les plus faibles. Nous allons voir qu'une confiance aussi absolue serait injustifiée.

Tout d'abord, il convient de remarquer que, si l'on se contente d'ajouter à un liquide acide, avant de le saturer par une base, une seule goutte d'une solution très étendue de l'indicateur, les résultats obtenus seront légérement différents suivant que la saturation aura été effectuée à chaud ou à froid.

De l'eau distillée, récemment bouillie, bien privée d'acide carbonique, reçoit une goutte d'une solution très étendue de phénolphtaléine, puis une goutte d'eau de baryte N/49, le mélange devient rose. Portons-le à une température voisine de l'ébullition dans un tube ou dans une petite fiole en verre vert ; nous le verrons se décolorer.

Refroidissons-le par immersion du tube dans l'eau froide, il reprendra sa teinte rose, et nous pourrons, à notre gré, reproduire la décoloration et le retour de la couleur par des élévations et des abaissements alternatifs de température.

Au lieu d'introduire dans notre tube une seule goutte de phtaléine, mettons-en cinq ou six avec la même quantité de baryte ; la teinte rose sera affaiblie par la chaleur, mais elle ne disparaîtra pas.

Dans les mesures très exactes, la proportion de l'indicateur ne devra donc pas être très minime, si nous voulons comparer des résultats obtenus à chaud avec des résultats obtenus à froid, autrement le titre trouvé à chaud serait toujours un peu plus élevé que le titre déterminé à froid.

Recommençons l'expérience dans un tube en verre blanc ou mieux dans une fiole en verre tendre, mais sans introduire la goutte de baryte.

L'eau pure, privée d'acide carbonique, ne se colore point par addition de phtaléine ; mais portons le mélange à l'ébullition pendant quelques instants : nous verrons bientôt se produire une coloration rose, très faible d'abord, qui ira en s'accentuant pour devenir d'une intensité extrême. Si nous relions la fiole à un réfrigérant ascendant, nous pourrons même aisément mesurer, dans chaque cas particulier, la proportion d'alcali cédée par le verre en un temps donné.

Une fiole en verre allemand, d'un volume de 375 cc., lavée plusieurs fois à l'acide chlorhydrique avant d'être soumise à cet essai, abandonnait, en six minutes d'ébullition modérée, un poids d'alcali susceptible de saturer un milligramme de bitartrate de potasse. En ajoutant à l'eau 0 gr. 005 de tartre pur, on voyait la coloration rose apparaître au bout d'une demi-heure. L'expérience a été recommencée un grand nombre de fois sans atténuation sensible ; il a toujours fallu, en opérant avec cette fiole, trente minutes d'ébullition pour saturer cinq milligrammes de tartre ou un milligramme un quart d'acide sulfurique.

Lorsqu'on voudra faire, à chaud, une détermination acidimétrique très précise, il faudra donc éviter l'emploi de fioles ou vases en verre blanc et n'employer que le verre vert, si l'on ne

veut pas s'exposer à trouver un léger déficit sur le poids de l'acide dosé.

II

Une solution normale d'acide sulfurique est saturée par une liqueur de baryte extrêmement faible (N/49) ; 5 cc. d'acide exigent 245 cc. de cette eau de baryte, pour donner, avec la phtaléine, une coloration rose persistante.

On étend, d'autre part, avec de l'eau récemment bouillie, 5 cc. du même acide normal à 100 cc., ce qui donne une liqueur N/20, dont 5 cc. sont saturés par 12 cc. 25 à 12 cc. 30 de l'eau de baryte. La dilution plus ou moins grande de l'acide, ou plutôt le poids plus ou moins considérable d'acide qui entre en réaction, semble donc n'avoir aucune influence sur le résultat obtenu, puisque $12,25 \times 20 = 245$.

De ce que les choses se passent ainsi dans le titrage de l'acide sulfurique, avons-nous le droit de conclure qu'elles se passeront de même avec tous les acides ? Nous allons voir que non.

Mohr a établi, par des expériences précises (1), que le bitartrate de potasse est l'une des substances qui se prêtent le mieux aux déterminations acidimétriques. En opérant sur des poids de 1 gr. et de 2 gr. de tartre pur et sec, on obtient 0 gr. 997 au lieu de 1 gr. et 1 gr. 994 au lieu de 2 gr.. Ces résultats sont donc en déficit de 0,33 p. 100 seulement et peuvent, par suite, être considérés comme très exacts.

Ayant eu besoin, pour d'autres recherches, de préparer plusieurs fois du tartre très pur, j'ai soumis un échantillon de chacune de mes préparations à un essai acidimétrique, et j'ai trouvé, entre la pesée et le calcul déduit du volume de liqueur alcaline employée à la saturation, une différence de 0,3 p. 100 dans un cas, de 0,4 p. 100 dans un autre, en faveur de la pesée, lorsque j'opérais sur un poids de tartre compris entre 2 et 3 grammes. Le volume de liqueur alcaline nécessaire à la saturation a été en effet :

Dans le premier essai : 64 cc., au lieu de 64 cc. 2.

Dans le second : 55 cc. 85, au lieu de 56 cc. 05.

Ces résultats confirment donc absolument ceux de Mohr.

Vient-on à modifier les conditions de l'expérience et à titrer des poids de tartre compris entre 0 gr. 2 et 0 gr. 4, c'est-à-dire des poids environ dix fois plus faibles que les premiers ? La différence en faveur de la pesée s'accentue et s'élève à 1 p. 100 environ.

(1) Mohr. *Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées.* — 2e édit. française, p. 151.

Au lieu de 0 gr. 2727, on trouve 0 gr. 2690.

Au lieu de 0 gr. 3944, on trouve 0 gr. 3912.

Au lieu de 0 gr. 2156, on trouve 0 gr. 2137.

D'autre part, avec un poids de tartre de 0 gr. 0320, pesé avec le plus grand soin, la différence atteint 2,8 p. 100; au lieu de 0 gr. 0320, on trouve 0 gr. 0311, soit une différence de 0 gr. 0009 ou 2,8 p. 100.

Si donc nous nous servions de tartre pur et sec pour titrer nos liqueurs alcalines, les liqueurs seraient exactes à 0,3 p. 100 près, lorsque nous déterminerions leur titre en saturant un poids de tartre compris entre 1 et 3 gr.; elles s'écarteraient du titre réel de 1 pour 100, lorsque la prise d'essai serait dix fois moindre, et l'erreur atteindrait 2,8 p. 100, si l'on pesait seulement 0 gr. 030 de tartre.

L'erreur commise est donc ici fonction de la prise d'essai, ce qui montre qu'on aurait tort de vouloir prendre le tartre comme point de départ de l'acidimétrie. Mais une autre conséquence, bien plus intéressante, découle des observations qui précèdent.

Si une liqueur alcaline a été titrée au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique, et qu'on veuille, à l'aide de cette liqueur, doser une quantité de tartre comprise entre 1 et 3 gr., le résultat sera très exact.

Si l'on veut, au contraire, avec cette même liqueur, doser une quantité de tartre de 0 gr. 03 (quantité qui, au premier abord, paraît devoir être évaluée avec une erreur bien minime, puisque, pour saturer 0 gr. 03 du tartre avec l'eau de baryte N/49, il faut 78 divisions de la burette), le résultat sera en déficit de près de 3 p. 100 sur le poids réel, ce qui revient à dire que, dans ce dernier cas, l'erreur sera dix fois plus forte que dans le premier.

La liqueur destinée au dosage de très faibles proportions de tartre devra donc être titrée elle-même, non avec l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, mais avec une solution de tartre à un titre voisin de celui des liqueurs dont on se propose de déterminer l'acidité.

La raison de ces divergences est, d'ailleurs, facile à trouver. L'erreur porte, en effet, dans un cas comme dans l'autre, sur la fin de l'opération, c'est-à-dire sur les dernières traces d'acide à saturer. Or, comme il arrive toujours un moment, quelque concentrée ou quelque étendue qu'ait été la solution initiale, où les traces d'acide libre sont les mêmes dans les deux cas, l'erreur *absolue*, résultant de la faible basicité du second carboxyle de l'acide tartrique, n'est nullement proportionnelle à l'erreur *rela-*

tive. Celle-ci, dans le premier cas, est très faible, parce que l'erreur absolue affecte un poids considérable de tartre, tandis qu'elle devient considérable dans le second cas, où l'erreur absolue modifie un poids cent fois plus faible. Avec l'acide sulfurique, ces différences, ainsi que nous l'avons dit en commençant, ne se produisent pas, parce que la saturation de l'acide est immédiatement complète et ne permet à la phtaléine de rougir qu'après le remplacement de la totalité de l'hydrogène par le métal de la base employée : dans le tartre, au contraire, la saturation demeurant inachevée, la phtaléine, sollicitée, d'une part, par un acide extrêmement faible, de l'autre par une base puissante, commence à rougir malgré la présence des dernières traces d'acide libre. (*A suivre*).

Note sur une modification à l'analyse qualitative du groupe du sulfhydrate d'ammoniaque.

Par M. Ferdinand Jean.

Tous ceux qui ont eu à diriger des élèves savent combien l'analyse qualitative du groupe comprenant les corps précipitables par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque présente de difficultés pour les débutants, lorsqu'ils ont affaire à des mélanges contenant à la fois, avec les métaux du groupe en question, des phosphates, borates, oxalates, fluorures, fluosilicates des bases alcalino-terreuses.

Nous avons cherché à rendre l'analyse de ce groupe plus facile en éliminant, tout d'abord, les bases alcalino-terreuses et en apportant à la marche analytique les modifications qui font l'objet de la présente note.

Nous supposerons que la solution chlorhydrique, après séparation des corps précipitables par l'hydrogène sulfuré, renferme : nickel, cobalt, fer, zinc, chrôme, manganèse, alumine, phosphates, borates, oxalates, fluosilicates, baryte, strontiane, chaux et magnésie.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est traité dans une capsule de platine par un léger excès de SO^4H^2 ; on chauffe modérément, pour chasser les acides déplacés par SO^4H^2 ; on reprend par un peu d'eau bouillante ; on laisse refroidir ; on ajoute égal volume d'alcool à 95°, et on sépare par le filtre la baryte, la strontiane et la chaux à l'état de sulfates, ainsi que la silice résultant de la décomposition des fluosilicates.

Ce précipité, convenablement lavé, est mis de côté pour être analysé comme nous l'indiquerons plus loin.

La liqueur filtrée est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool; lorsqu'elle est refroidie, on y ajoute 20 à 25 cc. de solution concentrée de citrate d'ammoniaque, du sel ammoniac et un excès d'ammoniaque, et on l'agite fortement avec une baguette de verre. La formation d'un précipité indique la présence de l'*acide phosphorique* et de la *magnésie*.

S'il ne se forme pas de précipité, on prélève deux prises d'essai de la solution citrique. Dans la première, on ajoute du phosphate de soude ; un précipité indique la présence de la *magnésie* et l'absence de l'*acide phosphorique*. S'il n'y a pas de précipité, on ajoute, dans l'autre essai, du chlorure de magnésium ; s'il y a précipité, présence d'*acide phosphorique*, absence de *magnésie*.

Si l'on décèle la présence de l'acide phosphorique, on ajoute, dans le reste de la solution citrique, du chlorure de magnésium en léger excès, afin de précipiter tout l'acide phosphorique ; on agite fortement et on filtre.

La solution filtrée est alors versée, par petites portions, dans une capsule de platine chauffée au rouge, de façon à évaporer rapidement la solution et à calciner le résidu.

Celui-ci est alors repris par HCl chaud ; on filtre ; la liqueur filtrée est précipitée par le sel ammoniac, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on sépare par le filtre les sulfures de nickel, de cobalt, de fer, de manganèse et de zinc, ainsi que l'hydrate de chrome et l'alumine.

Le précipité mixte, traité par 1 partie d'HCl et 5 parties de solution d'hydrogène sulfuré, se dissout, sauf les sulfures de *nickel* et de *cobalt*, qu'on sépare par le filtre et qu'on analyse par les procédés connus pour caractériser le *nickel* et le *cobalt*.

La liqueur filtrée, contenant le fer, le manganèse, le chrôme, le zinc et l'alumine, est portée à l'ébullition avec quelques cristaux de chlorate de potasse, puis saturée par un excès d'hydrate de soude et portée à l'ébullition, puis filtrée.

Dans la liqueur filtrée, on recherche le *zinc* par l'hydrogène sulfuré et *l'alumine* par acidification au moyen de HCl et précipitation par l'ammoniaque.

Pour rechercher le fer, le manganèse et le chrome dans le précipité formé par la soude, on opère comme suit : une petite partie du précipité (qui doit avoir été bien lavé pour enlever tous les chlorures) est dissoute dans HCl et additionnée de prussiate jaune de potasse, pour rechercher le *fer* par formation de bleu de Prusse.

Le reste du précipité est passé dans un tube à essais avec de l'oxyde puce de plomb et un excès d'AzO^3H ; on porte à l'ébulli-

tion, et on laisse déposer les matières insolubles. Deux cas peuvent se présenter : 1° En présence d'un excès de manganèse, la liqueur surnageante est violette ; 2° En présence d'un excès de chrôme, la liqueur est jaune.

Dans le premier cas, on décante la solution violette sur un filtre; le liquide filtré est chauffé, puis additionné de quelques cristaux d'acide oxalique, qui font disparaître la coloration violette indiquant le *manganèse,* et la solution devient jaune. Comme cette coloration jaune peut être dûe à du fer ou à un chromate, ou à ces deux corps, la solution est neutralisée par la soude, rendue acide par l'acide acétique et additionnée d'acétate de plomb, qui donne un précipité jaune indiquant le *chrome.*

Dans le second cas, c'est-à-dire si la solution, traitée par l'oxyde puce, est jaune, on lave par décantation la partie insoluble restée dans le tube ; on ajoute dans le tube un peu d'oxyde puce et de AzO^3H et l'on chauffe ; la coloration violette de la solution indique la présence du *manganèse.*

Recherche des bases alcalino-terreuses. — Le précipité qui a été mis de côté dans le principe et qui contient la baryte, la strontiane et la chaux à l'état de sulfates, et la silice résultant de la décomposition des fluosilicates, est traité à l'ébullition par une solution de carbonate de soude; on laisse déposer ; on décante la solution ; on fait bouillir le résidu avec une nouvelle solution de carbonate de soude, et on renouvelle le même traitement deux fois, de façon à transformer les sulfates en carbonates, qu'on sépare par le filtre.

Les carbonates sont lavés, pour enlever toute trace de sulfates solubles; puis ils sont dissous sur le filtre par HCl dilué ; dans une partie du liquide filtré, on recherche la *baryte* par l'acide fluosilicique ; on ajoute un peu d'alcool et l'on filtre; dans le liquide filtré, on cherche la *strontiane* par la coloration de la flamme.

Le reste de la solution, contenant la baryte, la strontiane, la chaux à l'état de chlorures, est additionné d'un léger excès d'une solution de sulfate d'ammoniaque ou de sulfate de potasse (préparée à froid), qui précipite la *baryte* et la *strontiane* à l'état de sulfate, qu'on sépare par lé filtre.

Dans la liqueur filtrée, additionnée d'une goutte de SO^4H^2, on cherche la *chaux* par l'oxalate d'ammoniaque ou par l'alcool, qui insolubilise le sulfate de chaux.

Pour la recherche de la potasse et de la soude, on emploie une partie de la liqueur filtrée, après séparation des corps précipitables par l'hydrogène sulfuré. Cette liqueur est traitée en même temps par l'ammoniaque, le sulfhydrate, le carbonate et le phos-

phate d'ammoniaque ; on filtre ; on évapore à 40 degrés ; on calcine pour détruire les sels ammoniacaux et l'on cherche la potasse et la soude dans le résidu.

Méthode simple et rapide pour la détermination de l'indice d'iode des corps gras.

Par M. J. Bellier.

L'indice d'iode, l'une des constantes les plus importantes des corps gras, est encore très généralement déterminé par la méthode de Hübl. Cette méthode, appliquée convenablement, donne des résultats assez constants, mais elle est longue et compliquée.

Elle consiste, comme on le sait, à faire réagir, sur un poids connu du corps gras dissous dans le chloroforme, et en présence d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure, un excès de solution alcoolique d'iode, et à titrer, après 2 ou 3 heures de contact, l'excès ~~d'iode avec~~ l'hyposulfite de soude décinormal, après addition d'iodure de potassium, et, comme indicateur, d'un peu de solution d'amidon.

Elle exige donc l'emploi d'une solution alcoolique d'iode, d'une solution alcoolique de sublimé corrosif, d'une solution d'iodure de potassium, d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude et enfin d'une solution d'amidon, soit, en plus du chloroforme employé pour dissoudre le corps gras, cinq liquides, dont deux se conservent mal.

La solution d'iode, dont le titre varie constamment, le chloroforme, qui peut fixer un peu d'iode, la solution de bichlorure de mercure, qui en fixe toujours, obligent à faire une épreuve à blanc, c'est-à-dire sans huile. La détermination de l'indice d'iode, par cette méthode, est donc compliquée et longue.

Divers auteurs ont cherché à simplifier la méthode, soit en faisant dissoudre l'iode et le sublimé ensemble, soit, comme Wys, en préparant une solution d'iode stable et d'action plus rapide en faisant dissoudre l'iode dans l'acide acétique et en y faisant passer un courant de chlore en quantité déterminée, pour obtenir du chlorure d'iode, soit encore en faisant dissoudre l'iode dans un mélange d'alcool absolu et de chloroforme. Ces deux dernières solutions sont assez stables ; et l'action de celle de Wys sur les corps gras étant rapide permet d'abréger beaucoup l'opération.

Aucune de ces méthodes n'est cependant essentiellement pratique, et toutes exigent un calcul, facile à la vérité, mais qui complique encore l'opération. J'ai pensé qu'une méthode simple, très pratique et évitant tout calcul, pourrait rendre des services aux

analystes. Cette méthode sacrifie un peu à l'exactitude, mais la détermination très précise de l'indice d'iode n'est utile que dans des cas exceptionnels. Il semble bien inutile, en effet, de prendre, avec une très grande exactitude, une constante des corps gras qui varie dans des limites assez étendues, même pour le même corps gras pris à l'état de pureté absolue ; c'est ainsi que l'indice d'iode de l'huile d'olive peut varier de 3 à 4 unités.

J'ai donc institué la méthode suivante, qui n'exige, en plus du dissolvant, qu'une seule liqueur ; cette méthode permet d'opérer comme pour un dosage alcalimétrique et évite tout calcul.

Je prépare le réactif de manière qu'en prenant 1 gramme de corps gras, chaque dixième de centimètre cube représente 1 p. 100 d'iode absorbé par le corps gras. En lisant sur la burette le nombre de dixièmes de cc. employé, on obtient donc immédiatement l'indice d'iode cherché.

Pour préparer une liqueur stable, on ne peut pas employer l'alcool. L'acide acétique cristallisable convient très bien, mais l'iode n'y est pas suffisamment soluble pour obtenir une liqueur assez concentrée (100 gr. par litre). Du reste, l'action de l'iode seul est trop lente pour être réellement pratique. J'ai tourné la difficulté en remplaçant une partie de l'iode par un poids équivalent de brome, dont l'action sur les corps gras est exactement la même que celle de l'iode.

On peut préparer la liqueur en prenant les haloïdes dans le rapport de leur poids atomique, par exemple 1 atome d'iode et 1 atome de brome, ou 1 atome d'iode et 2 atomes de brome, et en poids tels que le tout, calculé en iode, représente exactement 100 gr. par litre.

On pèse donc, suivant le cas :

1	Iode.....	50 gr.
	Brome...	32 gr. ou 10 cc. 2.
2	Iode.....	33,5
	Brome...	42,2 ou 13 cc. 5.

on dissout dans 950 cc. d'acide acétique cristallisable ; on sature de sublimé corrosif (environ 95 gr.) et on laisse en contact pendant 1 ou 2 jours.

Pour amener la liqueur au titre voulu, on fait écouler dans un excès d'iodure de potassium 5 cc. du liquide et on ajoute de la liqueur N/10 d'hyposulfite, jusqu'à décoloration complète. On ajoute alors la quantité d'acide acétique indiquée par le calcul, pour ramener la liqueur au titre de 100 gr. d'iode par litre. Un nouveau dosage, après cette opération, indique si la liqueur est

bien au titre voulu ; 5 cc. doivent exiger, pour leur décoloration complète, 39 cc. 4 d'hyposulfite. La liqueur n° 1 n'émet aucune vapeur colorée, la liqueur n° 2 émet quelques vapeurs jaunes, et il est prudent, pour la conserver au titre, de puiser dans le flacon avec une pipette pour remplir la burette, plutôt que de verser dans cette dernière avec le flacon même. Avec cette précaution, toutes deux conservent bien leur titre. Celles que j'ai préparées au commencement de mai de l'année dernière ont peu varié actuellement.

L'action de la liqueur n° 2 est plus rapide que celle du n° 1, surtout à la fin de l'opération.

On peut employer d'autres proportions d'haloïdes; l'essentiel est que les deux, calculés en iode, représentent 100 gr. d'iode par litre.

Dissolvant. — Le dissolvant se prépare ainsi :

Acide acétique cristallisable....	500 cc.
Chloroforme..................	500 cc.
Sublimé corrosif.............	à saturation.
Iodure de potassium à 10 p. 100.	10 cc.
Solution d'iode-brome.........	jusqu'à coloration jaune-rouge permanente.

Détermination de l'indice d'iode. — On pèse, dans une capsule ou une fiole conique, 1 gr. du corps gras à essayer ; on ajoute 20 cc. du dissolvant ; puis, en agitant, avec une burette à dixièmes assez espacés pour pouvoir apprécier les demi-dixièmes, on ajoute le réactif iode-brome. Au début, la décoloration est instantanée, et il en est ainsi avec l'huile d'olive, par exemple, jusqu'à 80 dixièmes de cc. ; puis, la décoloration se produit plus lentement.

On continue alors à ajouter le réactif par dixièmes ou demi-dixièmes de cc., jusqu'à ce que la coloration jaune-rouge produite persiste pendant au moins 5 minutes. On n'a plus qu'à lire sur la burette le nombre de dixièmes de cc. employés ; c'est l'indice d'iode cherché.

On peut ajouter à 20 cc. du dissolvant 1 dixième de cc. de réactif iode-brome, s'arrêter dans l'essai avec l'huile à la même intensité de coloration et retrancher 1 de l'indice lu sur la burette.

On peut aussi ajouter immédiatement un excès de liqueur iode-brome, laisser en contact pendant 10 minutes et titrer l'excès d'iode après addition d'iodure de potassium.

Les résultats fournis directement par cette nouvelle méthode sont sensiblement les mêmes que ceux de la méthode de Hübl, avec

tendance à être un peu plus forts, mais on sait que cette dernière donne des résultats un peu inférieurs à la théorie.

Voici quelques résultats obtenus directement :

	Indice
	—
Huile d'olive....	82 à 85
— d'arachide.	83,5 à 90 (très variable)
— de sésame.	108 sur un seul échantillon
— de coton ..	113 id.
— de noix....	146 à 151
— de lin.....	158 sur un seul échantillon.

Recherche de la saccharine dans les matières alimentaires.

Par M. J. de Brévans
Chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris.

Mon collègue M. Truchon, dans un article publié dans les *Annales de Chimie Analytique* du 15 février dernier, a mis au point d'une façon très précise, le procédé général de recherche de la saccharine dans les matières alimentaires. Comme suite à ses recherches, nous nous proposons d'examiner quelques cas particuliers qui exigent une préparation spéciale de la matière à essayer, dans le but d'écarter certaines causes d'erreur que nous avons eu l'occasion de constater.

On sait que les tannins fondus avec les alcalis donnent naissance à une petite quantité d'acide salicylique ; Schmitt, l'auteur de la méthode de recherche de la saccharine par transformation en acide orthoxybenzoïque, pensait éliminer cette cause d'erreur en se servant, comme dissolvant, d'un mélange à volumes égaux d'éther éthylique et d'éther de pétrole. Mais, si certains tannins sont insolubles dans ce liquide, tous ne le sont pas, ou tout au moins certaines subtances s'y dissolvent, en donnant, après la fusion, soit de l'acide salicylique, soit des subtances très voisines produisant une réaction colorée avec le perchlorure de fer dilué, ce qui peut amener des doutes dans l'esprit de l'expert. Comme exemple de ce fait, nous citerons, le sue de réglisse. Si l'on traite une solution assez concentrée de ce suc, par la méthode de Schmitt, on obtient très nettement la réaction de l'acide salicylique avec le perchlorure de fer. On arrive aux mêmes résultats avec quelques espèces de vins et certaines bières. Ces essais, faits avec des substances dans lesquelles nous ne pouvions pas suspecter la présence de la saccharine, nous ont amené à

chercher un procédé d'élimination des corps qui peuvent être une cause d'erreur.

Après de nombreuses tentatives, nous avons définitivement adopté le procédé suivant qui, jusqu'à présent, nous a donné toute satisfaction. Le liquide, ou une solution assez concentrée de la matière à essayer, est additionné d'un excès de perchlorure de fer en solution concentrée (10 à 15 cc. d'une solution à 30° Baumé pour 500 cc. du liquide) ; le sel ferrique précipite le tannin à l'état de tannate de fer. L'acide chlorhydrique libre est saturé par le carbonate de chaux, qui précipite en même temps l'excès de fer. Le carbonate de chaux est ajouté en quantité suffisante pour rendre la liqueur neutre ou très faiblement alcaline, ce dont on s'assure au moyen d'un papier de tournesol sensible.

Le traitement que nous venons d'indiquer a, non seulement pour effet d'éliminer les corps gênants, mais encore il sert à déféquer la liqueur ; on obtient, en effet, dans la plupart des cas, un liquide limpide et complètement incolore, ou seulement coloré en jaune paille, après filtration.

Il est facile de s'assurer que les deux réactifs ont été employés en proportions convenables ; on doit, en effet, obtenir, après que le dégagement d'acide carbonique a cessé, une bouillie très fluide ayant la couleur du peroxyde de fer. Dans ces conditions, les matières solides se précipitent complètement et rapidement. Lorsque le filtratum est encore coloré, un second traitement, fait avec de minimes quantités de chlorure ferrique et de carbonate de chaux, permet d'arriver au résultat désiré.

L'élimination des tannins susceptibles d'induire l'expert en erreur étant assurée, il restait à savoir si le traitement indiqué ne pouvait avoir une action sur la saccharine et si nous la retrouvions dans le filtratum intégralement ou en quantité suffisante pour la caractériser. Pour nous en assurer nous avons fait les essais suivants :

1. Nous avons traité une solution aqueuse de saccharine, représentant 3 milligr. de ce produit, par le perchlorure de fer et le carbonate de chaux. Le précipité a été recueilli sur un filtre, convenablement lavé à l'eau distillée et décomposé par l'acide phosphorique. Dans la solution acide obtenue, nous avons recherché la saccharine par la méthode ordinaire ; nous n'en avons pas retrouvé. Par contre, dans le filtratum nous avons nettement décelé sa présence.

Ce fait montre bien que le sulfimide benzoïque ne forme pas, dans les conditions de l'expérience, des composés insolubles avec la chaux ou le fer.

2. Avec une solution de 10 gr. de suc de réglisse pâteux par litre, nous avons fait les essais suivants :

a) Dans 400 cc. de la liqueur pure, nous avons recherché la saccharine par la méthode de Schmitt ; nous avons obtenu très nettement la réaction du salicylate de fer.

b) Dans 400 cc. de la même liqueur, nous avons répété cette recherche, mais après la défécation au perchlorure de fer et au carbonate de chaux. Le résidu final, traité par le perchlorure de fer au 1/10.000, a pris seulement une coloration brunâtre, sans aucune trace de violet.

c) Dans le même volume de la solution de suc de réglisse, additionné de 3 milligr. de saccharine, soumis aux traitements indiqués dans l'essai *b*, nous avons pu caractériser parfaitement le sulfimide benzoïque.

3. Nous avons répété ces trois essais avec un mélange de bière brune et de bière blonde, et nous sommes arrivé aux mêmes résultats.

Les expériences que nous venons d'indiquer ont été répétées un grand nombre de fois et nous permettent de conclure que le traitement au chlorure ferrique et au carbonate de chaux, non seulement ne présente aucun inconvénient, mais assure l'élimination des substances pouvant tromper le chimiste.

Dosage de l'extrait sec dans les vins mutés à l'alcool.

Par M. Jules Wolff.

Nous avons maintes fois été frappé de la difficulté qu'on éprouve à faire une détermination exacte de l'extrait sec dans les vins sucrés. Les chiffres que nous trouvions nous paraissaient trop faibles pour des vins normaux, et notre avis fut que le dosage du sucre ne devait pas être étranger à cette anomalie. C'est en soumettant les vins sucrés à la fermentation que nous avons été éclairé à ce sujet. En effet, les extraits obtenus ainsi étaient d'un poids normal. Il est donc certain que le dosage du sucre par la liqueur cupro-potassique fournit des résultats généralement un peu élevés. Quand les vins ne renferment que quelques grammes de sucre par litre, l'erreur est minime, mais, lorsqu'on se trouve en présence de vins sucrés, renfermant jusqu'à 200 et 250 grammes de sucre par litre, cette erreur se trouve multipliée par 100 ou 200, et on a des différences variant entre 5 et 10 gr. par litre.

Afin d'éviter l'opération toujours longue de la fermentation, et

dans l'espoir de tourner la difficulté, nous pensions qu'en dosant le cuivre par pesée, suivant la méthode de Soxhlet, en nous entourant de toutes les précautions nécessaires, nous pourrions faire une détermination beaucoup plus rigoureuse de sucre, mais les résultats ne furent pas sensiblement différents, et nous avons renoncé à cette manière d'opérer.

Pour mettre bien en évidence les faits énoncés ci-dessus, nous avons entrepris une série d'analyses comparatives de vins sucrés avant et après fermentation ; ces analyses ont porté sur des vins naturels mutés à l'alcool. Voici, en peu de mots, comment nous procédons.

Avant de soumettre les vins à la fermentation, nous chassons, par évaporation au bain-marie, l'alcool en excès. Nous commençons par mesurer un volume déterminé du liquide (400 ou 500 cc.) ; nous chassons l'alcool, et nous laissons refroidir ; enfin, nous ramenons, avec l'eau distillée, au volume primitif. Le vin, ainsi débarrassé de l'alcool, est additionné de levure de bière et soumis à la fermentation dans une étuve dont la température est maintenue à 26 degrés. La durée de la fermentation varie avec la qualité de la levure. On reconnaît que l'opération est terminée lorsque la levure s'est rassemblée au fond de la bouteille. Nous retirons alors le liquide de l'étuve ; nous le filtrons, et nous procédons à l'analyse par les méthodes ordinaires.

Voici les résultats obtenus en opérant sur quelques échantillons de vin muté à l'alcool :

	Avant fermentation			Après fermentation		
	Extrait total	Sucre	Extrait réduit	Extrait total	Sucre	Extrait réduit
Vin rouge	164.2	150.0	15.2	17.5	1.2	17.3
id	218.3	208.0	11.3	29.3	11.7	18.6
Vin blanc	203.2	192.0	12.2	22.9	2.1	21.8
id.	211.5	189.0	23.5	19.3	1.3	19.0
id.	192.7	163.6	30.1	32.6	3.6	30.0
id.	211.5	200.0	12.5	22.5	2.5	21.0
Malaga brun. . .	198.0	184.6	13.5	41.5	6.3	35.2

Dosage du tannin et de l'acide gallique.

Par M. Fernand Jean.

Principes. — Si, dans une solution de tannin ou d'acide gallique, rendue alcaline par le bicarbonate de soude, on verse

goutte à goutte une solution d'iode iodurée, l'iode forme immédiatement, avec l'acide astringent, un composé soluble, coloré en rouge groseille, qui n'a plus la propriété de colorer l'amidon en bleu, ainsi qu'on peut le constater en portant une goutte de la solution sur un papier enduit d'amidon en poudre.

Tous les tannins, tous les acides astringents, comme l'acide gallique, se comportent, à l'égard de la solution d'iode, en milieu alcalin, comme l'acide tannogallique ; l'acide gallique absorbe un peu plus d'iode que le tannin.

La solution d'iode permet de titrer les acides astringents contenus dans les écorces, bois, feuilles, extraits, etc., en prenant pour terme de comparaison, pour les tannins précipitables par la gélatine, l'acide *tannogallique*, et, pour les acides astringents non précipitables par la gélatine, l'*acide gallique*.

Réactifs. — Les réactifs nécessaires pour effectuer les titrages de tannin et d'acide gallique sont : une solution d'iode titrée par rapport à 0 gr. 01 de tannin et à 0 gr. 01 d'acide gallique ; une solution de bicarbonate de soude saturée à froid ; une solution d'albumine d'œuf à 2 p. 100 ; du chlorure de sodium en poudre ; du tannin pur et de l'acide gallique cristallisé, séchés à 100 degrés.

Ustensiles. — Les appareils nécessaires sont : un gobelet de verre un peu épais de 5 centimètres de diamètre et de 8 centimètres de hauteur, portant un trait de jauge au volume 50 cc. ; une burette Gay-Lussac divisée en 1/10 ; des feuilles de papier buvard blanc.

Titrage de la solution d'iode par rapport au tannin. — Dans un petit mortier en verre, on broie 2 gr. 7 d'iode avec 5 à 6 grammes d'iodure de potassium et un peu d'eau, et l'on étend d'eau distillée, de façon à obtenir 1 litre de solution ; on remplit la burette graduée avec la solution d'iode ; on plie en deux un quart de feuille de papier buvard blanc et on frotte une des faces de la feuille avec de l'amidon en poudre fine, de façon à enduire toute la surface d'une légère couche d'amidon, dont on fait tomber l'excès en secouant le papier et en lissant ensuite la couche avec le doigt ; on introduit dans le gobelet de verre, dans lequel on a mis une baguette de verre servant d'agitateur, 10 cc. d'une solution de tannin pur à 0,1 p. 100, puis 5 cc. de la solution saturée de bicarbonate de soude ; on verse alors dans le mélange la solution d'iode, goutte à goutte, tout en agitant circulairement le mélange avec la baguette de verre ; quand on a versé ainsi environ 9 cc. d'iode, on commence à faire des touches sur le papier amidonné ; à cet effet, on tourne la baguette deux fois dans le

liquide, et, en la sortant, on lui fait toucher la paroi du gobelet, pour enlever l'excès du liquide ; puis, on porte l'extrémité de la baguette près de la surface du papier amidonné, de façon que la goutte qui reste touche seule le papier.

Le point d'arrêt du titrage est indiqué par la formation d'une tache grise laissant un cercle bleu sur le papier amidonné. Dès qu'on observe cette tache, on ajoute de l'eau distillée dans le gobelet de verre, jusqu'au trait de jauge, et on fait une touche sur le papier amidonné ; la tache ne doit pas se manifester, *si l'on n'a pas dépassé le point de saturation* ; on verse alors, d'un seul coup, 5 à 6 gouttes de solution d'iode ; on fait une nouvelle touche, et on continue de verser la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une dernière touche produise un cercle bleu sur le papier amidonné, ce qui indique le point final du titrage.

Les touches doivent être absorbées rapidement par le papier amidonné, et l'on s'arrête dès la première apparition d'un cercle nettement bleu, disparaissant assez rapidement.

Si, pour 10 cc. de la solution de tannin, on a employé de 10 cc. à 10 cc. 5 de solution d'iode, la dilution est convenable, et l'on procède à l'établissement du titre définitif de la solution d'iode, en recommençant le titrage sur 10 cc. de la solution de tannin. Dans le cas contraire, on modifie la solution d'iode en la diluant ou en la renforçant, de façon qu'elle soit à peu près équivalente en volume à la solution de tannin servant à établir le titre.

Il est indispensable de s'attacher à opérer les titrages dans des conditions identiques et, autant que possible, dans le même temps. Il ne faudrait pas, par exemple, verser d'un seul coup plusieurs cc. de solution d'iode, et interrompre l'opération. La solution d'iode doit être ajoutée régulièrement par gouttes successives ; c'est pourquoi nous préférons employer une burette de Gay-Lussac.

On a le procédé en main lorsque les titrages, effectués sur 10 cc. de solution de tannin, concordent à un dixième près.

Titrage de la solution d'iode par rapport à l'acide gallique. — On détermine le titre de la solution d'iode, par rapport à l'acide gallique, en opérant comme pour le tannin, mais sur 10 cc. de la solution à 0,1 p. 100 d'acide gallique. Avec l'acide gallique, il faut environ 3 cc. de plus de solution d'iode que pour le tannin.

Correction. — Les titres obtenus doivent subir une correction, pour tenir compte du volume de solution d'iode qu'il faut employer pour 5 cc. de solution de bicarbonate de soude dans un

volume de 50 cc. d'eau distillée, avant d'obtenir sur le papier amidonné la tache bleue.

Pour établir cette correction, on ajoute, dans le gobelet de verre, 5 cc. de la solution de bicarbonate de soude, puis de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on verse alors la solution d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne une touche laissant un cercle bleu sur le papier enduit d'amidon. La correction est ordinairement de 0 cc. 4 (si 10 cc. de solution d'iode correspondent à 10 cc. de la solution de tannin) ; on retranche cette correction des titres afférents au tannin et à l'acide gallique, et on en tient compte lors du titrage des diverses matières astringentes.

Solution d'albumine.— La solution d'albumine sert pour la séparation du tannin de l'acide gallique. On la prépare en broyant 2 gr. d'albumine d'œuf sèche avec une quantité de glycérine blanche à 28-30° Baumé, suffisante pour former une bouillie épaisse ; on laisse en contact pendant une demi-heure environ ; puis on délaie avec une quantité d'eau distillée tiède suffisante pour faire un litre de solution d'albumine.

Pour conserver cette solution à l'abri des altérations, on introduit dans le flacon quelques fragments de camphre, et on ferme le flacon avec un tampon d'ouate imprégné de quelques gouttes de formol.

Les solutions tanniques et galliques à 0,1 p. 100, nécessaires pour le titrage de la solution d'iode, sont conservées par le même moyen.

Préparation des échantillons pour l'analyse. — Les solutions à titrer doivent renfermer environ 0,1 p. 100 d'acides astringents. Pour les écorces de chêne, par exemple, la prise d'essai est de 1 gr. ; pour les extraits à 20°, on fait une solution à 0,5 p. 100 d'extrait.

Pour épuiser les matières tannifères solides, telles que bois, écorces, feuilles, etc., de leurs matières astringentes, on introduit la prise d'essai, réduite en poudre fine, dans un ballon à fond plat de 100 cc. ; on ajoute environ 15 cc. d'eau distillée, et on chauffe pendant une demi-heure au bain de sable ou sur un carton d'amiante, vers 50 degrés ; on décante avec précaution le liquide clair dans un ballon jaugé à 100 cc. ; on ajoute dans le ballon de l'eau distillée, en quantité plus que suffisante pour baigner la prise d'essai, et on porte à l'ébullition pendant 10 minutes, en remplaçant au besoin l'eau évaporée par de l'eau distillée chaude ; on retire le ballon du feu, et, quand les matières solides se sont déposées, on décante la solution dans le ballon jaugé. On continue l'épuisement par des ébullitions et des décan-

tions successives, jusqu'à ce qu'on obtienne près de 100 cc. de solution. Si l'opération est bien conduite, les derniers liquides décantés doivent être incolores ; le volume de liquide décanté, après chaque temps d'ébullition, doit être de 8 à 10 cc. ; on fait refroidir à 15 degrés le ballon contenant le produit de l'épuisement, et on complète le volume à 100 cc. avec l'eau distillée ; on agite et on laisse reposer.

Pour les extraits liquides, on fait la pesée de la prise d'essai dans une petite capsule de porcelaine tarée, et on la fait passer dans un ballon jaugé de 250 ou 500 cc., à l'aide d'un jet d'eau distillée chaude ; on agite, et, lorsque la solution est claire, on fait refroidir à 15 degrés ; on complète au trait de jauge avec de l'eau et on agite.

Titrage de la solution astringente. — On pipette 10 cc. de la solution, qu'on fait couler dans le gobelet de verre, dans lequel on ajoute 5 cc. de la solution de bicarbonate de soude, et on procède au titrage avec la solution d'iode titrée, *en opérant exactement comme il a eté dit pour l'établissement du titre de la solution d'iode.* (La burette doit être remplie avec la solution d'iode avant d'ajouter le bicarbonate de soude dans la solution à titrer).

Ce premier titrage est approximatif ; il montre si la solution astringente à titrer a le degré de dilution voulue, c'est-à-dire si le volume de solution d'iode nécessaire pour l'obtention de la touche bleue sur le papier amidonné se rapproche du titre de la solution d'iode, soit 10 cc..

Si la solution astrigente exigeait plus de 11 cc., par exemple, de solution d'iode, on ferait le titrage définitif en opérant sur 8 ou 9 cc. de solution à titrer ; si, au contraire, elle est trop faible, on en emploierait 12 à 13 cc..

Le titrage ne demande que quelques minutes ; il sera bon, jusqu'à ce qu'on ait bien le procédé en main, de recommencer le titrage pour s'assurer de la concordance des résultats.

Le volume de solution d'iode employé pour ce premier titre correspond à *la totalité des acides astringents (tannin et acide gallique).*

Avec un peu d'habitude, on arrive à apprécier le moment où l'on peut commencer à faire les touches sur le papier amidonné, par la diminution de l'intensité colorante qui se manifeste dans la solution dès que les acides astringents sont saturés, avant d'ajouter l'eau nécessaire pour compléter le volume au trait de jauge.

Séparation du tannin ; titrage de l'acide gallique. — Dans un ballon jaugé à 100 cc. on introduit 50 cc. de la solution astringente ;

on ajoute 15 cc. de la solution d'albumine et 20 gr. de sel blanc en poudre (chlorure de sodium); on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge; on agite fortement, pour faciliter la dissolution du sel, puis on filtre sur un petit filtre à plis; on rejette les premiers cc. filtrés; puis, on mesure, avec une pipette, un volume de filtratum double de celui qui a été employé lors du premier titrage afférent à la totalité des acides astringents, puisque la solution a été diluée de moitié pour la précipitation par l'albumine.

La prise d'essai est passée dans une petite capsule de porcelaine; on ajoute une goutte d'acide acétique, et on porte à l'ébullition pour coaguler l'excès d'albumine; on filtre sur un petit filtre plissé; on recueille le liquide filtré et les eaux de lavage (formant environ 30 à 35 cc.) dans le gobelet de verre. Lorsque le liquide est froid, on y verse 5 cc. de la solution de bi-carbonate de soude, et on procède au titrage avec la solution d'iode. *Ce second titre est afférent à l'acide gallique.*

Correction relative à l'albumine. — La correction à faire subir au titre obtenu après la séparation par l'albumine n'est pas la même que celle établie pour le premier titre afférent aux acides astringents totaux.

On en détermine la valeur une fois pour toutes; à cet effet, on prend 15 cc. de solution d'albumine, 20 gr. de chlorure de sodium et on fait 100 cc. avec l'eau distillée; 20 cc. de cette solution sont coagulés par la chaleur et filtrés; on recueille le liquide filtré et les eaux de lavage dans le gobelet de verre; on ajoute 5 cc. de la solution de bi-carbonate de soude, de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge du gobelet, et on verse la solution d'iode goutte à goutte, jusqu'à production d'une touche bleue sur le papier enduit d'amidon. Cette correction est ordinairement de 0 cc. 7.

Calculs. — En retranchant du volume de solution d'iode afférent aux acides astringents donné par le premier titrage, le volume d'iode employé, après le traitement par l'albumine, pour le second titrage afférent à l'acide gallique, on a le volume de solution d'iode correspondant au tannin seul.

Connaissant le titre de la solution d'iode par rapport à 0,01 de tannin et à 0,01 d'acide gallique, il devient facile de calculer la teneur de la matière tannifère analysée en tannin et en acide gallique.

Exemple pour le calcul de la teneur en tannin et acide gallique. — Titres corrigés de la solution d'iode :

9 cc. 8 — 0 cc. 4 = 9 cc. 4 = 0 gr. 01 de tannin
11 cc. 6 — 0 cc. 4 = 11 cc. 2 = 0 gr. 01 d'acide gallique

Extrait de sapin ; Solution à 1 p. 100.

Titrage approximatif = 15 cc. de solution d'iode pour 10 cc. de la solution tannifère.

La solution étant trop forte, on fait le titrage définitif sur 7 cc. de la solution, et on trouve, pour le premier titre, 11 cc. 4 de solution d'iode afférents au tannin et à l'acide gallique.

Le titrage de l'acide gallique, après séparation du tannin par l'albumine, a demandé 1 cc. 5 d'iode (correction 0 cc. 7).

On a donc :

1er titre corrigé :

(11,4 — 0,4) = 11 cc. = tannin et acide gallique

2e titre corrigé :

(1,5 — 0,7) = 0 cc. 8 = acide gallique

Différence = 10 cc. 2 = tannin

Calcul du tannin: 9.4 : 0,01 :: 10.2 : x = 0,01085 de tannin dans 7 cc. de la solution d'extrait à 1 p. 100, soit 15.5 p. 100 d'extrait.

Calcul de l'acide gallique : 11.2 : 0,1 :: 0.8 : x = 0,0007, soit 1 p. 100 d'acide gallique.

Observation. — Les matières tannifères contenant des matières amylacées solubles dans l'eau sont épuisées par l'alcool.

Avant de procéder au titrage d'un extrait, il convient de s'assurer qu'il ne contient point de sulfites. En présence de sulfites, la prise d'essai est dissoute dans l'eau ; on ajoute quelques gouttes d'HCl et on verse une solution d'iode jusqu'à obtention d'une tache bleue sur papier amidonné (en solution acide les acides astringents ne se combinent pas à l'iode) ; on neutralise ensuite la solution par le bi-carbonate de soude, et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge le volume de la solution à titrer pour le tannin et l'acide gallique.

Nouvelle méthode de dosage pondéral des sucres réducteurs basée sur l'emploi de la centrifugation.

Par M. le Dr Ph. Chapelle.

(Suite et fin) (1).

APPLICATION AUX MÉLANGES DE SUCRES.

Quand plusieurs sucres agissent simultanément, la totalité de Cu^2O précipité n'est pas la somme de ce que chaque sucre isolé précipiterait.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 41 et 86.

On arrive à de bons résultats par la considération du rapport $\frac{Cu^2O}{sucre}$, que nous représentons par k. Ce rapport est différent pour chaque sucre, et, pour un même sucre, variable suivant la quantité d'oxydule séparé.

On peut, sans erreur appréciable, admettre, pour l'analyse d'un mélange, que chaque sucre réduit avec son coefficient correspondant à la totalité de Cu^2O recueilli. C'est à cet effet que nous avons dressé le tableau ci-dessous, dont l'usage sera mieux expliqué par les quelques exemples qui suivent :

II

Valeurs du rapport $k = \frac{Cu^2O}{sucre}$ *pour un poids donné de* Cu^2O (1).

(*Table pour l'analyse d'un mélange de sucres.*)

mg. de Cu^2O	k_1	k_2	k_3	k_4
20	2.842	2.586	2.722	2.171
30	2.628	2.457	2.587	1.848
40	2.532	2.393	2.519	1.729
50	2.472	2.349	2.473	1.652
60	2.430	2.318	2.440	1.608
70	2.397	2.293	2.414	1.577
80	2.369	2.272	2.391	1.554
90	2.345	2.252	2.371	1.536
100	2.324	2.235	2.353	1.522
110	2.304	2.219	2.335	1.510
120	2.285	2.203	2.319	1.500
130	2.268	2.188	2.303	1.491
140	2.251	2.174	2.288	1.483
150	2.234	2.159	2.273	1.477
160	2.218	2.145	2.258	1.470
170	2.202	2.131	2.244	1.465
180	2.187	2.118	2.229	1.459
190	2.171	2 104	2.215	1.454
200	2.156	2.090	2.200	1.450
210	2.140	2.077	2.186	1.445
220	2.125	2.063	2.171	1.441
230	2.110	2.049	2.157	1.437
240	2.094	2.035	2.142	1.434
250	2.078	2.021	2.128	1.430

(1) k_1 est relatif au glucose. — k_2 au sucre inverti et au lactose hydrolysé. — k_3 au sucre inverti calculé en saccharose. — k_4 au lactose.

Nous examinerons les quelques cas suivants :

Premier cas : *saccharose* et *glucose*. — On fera les deux essais suivants, qui seront aussi semblables que possible, sauf sur un point. Dans deux tubes, mettre le même volume de la solution à exami-

ner, puis 3 ou 4 gouttes d'acide chlorhydrique pur du commerce et une goutte de solution faible de phénolphtaléine.

a. Dans l'un des tubes, on saturera de suite par une solution de soude ;

b. L'autre tube sera porté dans le bain de chlorure de calcium et maintenu pendant deux minutes à l'ébullition ; puis son contenu sera saturé par la soude ; après léger refroidissement, on ajoutera dans chaque tube les 25 cc. de liqueur de Fehling, et on terminera l'opération à la façon habituelle ; on obtiendra deux résultats :

a. La réduction sera due au glucose seul ; la présence du saccharose donne une très légère augmentation, qu'on pourra négliger, si l'on ne chauffe que pendant le temps strictement nécessaire. La quantité P de glucose correspondante sera donnée par le tableau I.

b. La réduction est due à la fois au glucose et au sucre inverti ; chacun d'eux réduisant suivant le coefficient correspondant à la totalité de Cu^2O.

Le poids P du glucose étant connu, il sera facile d'en déduire l'oxydule qui lui correspond et ce qui doit être attribué au saccharose au moyen du tableau II.

Si les deux essais ont donné 100 et 200 milligr. de Cu^2O, on a (tableau I) 43 milligr. 0 de glucose. Les deux coefficients, pour 200 milligr., étant (tableau II) 2,156 pour le glucose et 2,200 pour le saccharose, on aura :

Cu^2O attribuable au glucose 43,0 $\times$ 2,156 = 92 milligr. 7
— au saccharose 200 — 92,7 = 107 milligr. 3

d'où l'on tire le poids de saccharose P' = 107.3 : 2.200 = 48 milligr. 8

Deuxième cas : saccharose et *lactose*. — Un premier essai donnera le lactose seul. Pour avoir en même temps le saccharose, on invertira ce dernier exactement comme ci-dessus ; l'hydrolyse sera totale, alors que le lactose n'aura pas subi de modification appréciable.

Le lactose agissant moins vite sur la liqueur de Fehling, la réduction due au saccharose non inverti, quoique toujours très faible, augmenterait un peu et ferait trouver trop de lactose. D'autre part, dans le deuxième essai (lactose et sucre inverti), l'ébullition de 6 minutes augmente quelque peu le Cu^2O précipité par le sucre inverti. Ces deux causes d'erreur, d'ordre inverse, sont évidemment très faibles ; on peut les annuler à peu près complètement en laissant bouillir seulement 4 minutes dans les deux cas. Le lactose donnera une précipitation légèrement trop faible, qui sera à peu près compensée par la petite augmentation due au saccharose inverti d'une part, et, d'autre part, au

sucre inverti maintenu à l'ébullition peudant 4 minutes au lieu de 2. Le calcul se fera comme ci-dessus, en prenant les coefficients k^2 et k^4 relatifs au saccharose et au lactose.

Troisième cas : *glucose* et *lactose*. — Deux essais sont également nécessaires :

a) *Lactose* et *glucose* ;

b) *Lactose hydrolysé* et *glucose*.

Il faudra, dans l'un de ces deux essais, hydrolyser le lactose. Or, cette opération se faisant à une température élevée et longtemps maintenue, il y a lieu de prendre quelques précautions pour qu'il n'y ait pas de changement de concentration des solutions. Le procédé suivant nous a donné d'excellents résultats :

La solution à essayer, amenée à une concentration convenable (environ 1 p. 100 de sucre total), est additionnée de 2 p. 100 d'acide chlorhydrique pur du commerce et divisée en deux parties.

Une partie est enfermée en tube scellé et placée au bain de chlorure de calcium vers 110 degrés pendant 1 h. 1/2. (Si l'on se sert d'autoclave, il est bon de contrôler avec un thermomètre la température indiquée par le manomètre). Au bout de ce temps, on peut considérer l'hydrolyse du lactose comme totale ; il aura donné un poids égal au sien de lactose hydrolysé, dont le pouvoir réducteur est sensiblement le même que celui du sucre inverti (Rodewald) ; quelques essais nous ont confirmé l'exactitude de cette assertion. Le glucose n'a pas subi de modification appréciable.

Il convient de faire bouillir pendant 4 minutes pour l'essai *a* (glucose et lactose) et 2 minutes pour l'essai *b* (glucose et lactose hydrolysé).

On obtiendra un système de deux équations du premier degré à deux inconnues, tel que :

$$k_1x + k_4y = P$$
$$k'_1x + k'_2y = P'$$

d'où l'on tire x et y.

soit : P = 150 et P' = 180

on aura :

$$2.234\,x + 1.477\,y = 150$$
$$2.187\,x + 2.118\,y = 180$$

d'où l'on tire :

x (glucose) = 34 milligr. 5

y (lactose) = 49 milligr. 3

En opérant avec soin et en s'arrangeant pour recueillir de 200 à 250 milligr. de Cu^2O, on décèle facilement 1 p. 100 de lactose dans du glucose.

L'essai inverse, où le lactose est en grand excès sur le glucose, est un peu moins sûr ; l'hydrolyse du lactose peut n'être pas absolument complète, et le galactose mis en liberté résiste moins bien que le glucose à l'action prolongée de HCl. Néanmoins, on peut aisément retrouver le glucose dans le lactose, quand sa proportion y atteint 2 à 3 p. 100.

Quatrième cas : glucose, saccharose et lactose.

Le dosage de ces trois sucres simultanément présente de grandes difficultés. *A priori*, trois essais successifs paraissent devoir suffire ; on ferait agir :

1° La solution telle quelle ;

2° — après hydrolyse du saccharose ;

3° — — — et du lactose.

La discussion des résultats permettrait, au moyen des coefficients ci-dessus, de résoudre facilement le problème ; mais le lévulose mis en liberté s'accommode très mal de l'énergique traitement par HCl nécessaire pour dédoubler le lactose ; son pouvoir réducteur s'abaisse graduellement ; la solution brunit, puis laisse déposer un précipité floconneux.

Indépendamment du temps de chauffage et de la température, cette altération est encore fonction de l'acidité de la liqueur et des proportions relatives de lévulose et de HCl. Il y aurait lieu, pour traiter le cas d'une façon générale, d'effectuer un très grand nombre de déterminations.

DOSAGE PONDÉRAL DES SUCRES AU MOYEN DES SOLUTIONS MERCURIELLES

Le dosage pondéral des sucres au moyen des solutions alcalines de mercure (Knapp, Sachsse), fort peu commode par les méthodes de filtration, est, au contraire, remarquablement simple par l'emploi de la centrifugeuse. Le liquide où s'est déposé le mercure est centrifugé, et le précipité est lavé, séché et pesé de la même façon que l'oxydule. Le mercure étant très sensiblement volatil vers 150 degrés, il y a lieu d'en surveiller la dessiccation, pour le retirer aussitôt après.

Nous nous sommes servi de la solution suivante, qui contient 1gr. de mercure pour 100cc.

Biiodure de mercure pur et sec. .	22gr.7
Iodure de potassium.	40
Potasse caustique pure	100
Eau	q. s. pour 1 litre

C'est une variante de la liqueur de Sachsse, qui, comme on le sait, a la propriété de se laisser réduire plus énergiquement par le lévulose et le sucre inverti que par le glucose.

Technique. — Le mélange de 25 cc. de liqueur mercurielle et de la solution sucrée, porté au volume total de 37 cc. 5, est rapidement chauffé dans le bain de chlorure de calcium, maintenu pendant 2 minutes à l'ébullition et aussitôt centrifugé. Le dépôt, repris par l'eau chaude, est de nouveau centrifugé, décanté, puis séché.

Pour le *sucre inverti* et le *glucose*, que nous avons d'abord étudiés, la relation en milligrammes entre le poids x de sucre et le poids y de mercure peut aussi être mise sous la forme :

$$y = Ax^2 + Bx + C$$

Nous avons trouvé :

Pour le sucre inverti $y = 0{,}0085\,x^2 + 3{,}75\,x + 4{,}3$

Pour le glucose $y = 0{,}005\,x^2 + 2{,}8\,x + 8$

Ce qui permet de calculer des tables de correspondance, dont voici un extrait :

Milligr. de sucre.	Mercure correspondant à saccharose.	Mercure correspondant à glucose.
20	76	62.5
40	140.5	113.0
60	198.0	158.0
80	250.0	199.0
100	»	239.0

Le saccharose non inverti réduit très sensiblement la liqueur de Sachsse.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique de l'hydrogène par l'oxyde d'argent. — M. COLSON (*Comptes rendus* du 5 février 1900). — A froid, l'oxyde d'argent absorbe l'hydrogène ; à 100 degrés, la réaction est rapide et constitue un bon moyen de séparer l'hydrogène, soit d'un carbure saturé, soit même de l'oxygène libre.

L'oxyde d'argent employé par M. Colson à ce dosage est obtenu en précipitant l'azotate d'argent par la potasse, lavant sur du coton de verre et séchant dans le vide.

Si l'on remplit d'hydrogène un tube barométrique muni, à sa partie supérieure, d'une tubulure horizontale contenant de 1 à 2 gr. d'oxyde d'argent, et si l'on chauffe à la vapeur d'eau, on voit le mercure monter dans le tube ; au bout d'une heure et demie, cette ascension s'arrête, et on remarque que la colonne mercurielle s'arrête à une hauteur inférieure de près de 10 millimètres à la hauteur barométrique ; cette différence correspond à la tension de vapeur d'eau formée dans la réaction

$$AgOH + H = Ag + H^2O$$

Donc l'hydrogène est totalement absorbé par l'oxyde d'argent.

L'éthane et le méthane ne sont pas absorbés par l'oxyde d'argent ; si l'on mélange de l'hydrogène à ces gaz ou à de l'oxygène en proportions connues, et si l'on met ces mélanges en contact avec l'oxyde d'argent, l'hydrogène est absorbé et l'oxyde d'argent n'exerce aucune action sur les hydrocarbures saturés, ni sur l'oxygène.

Oxydation des acides citrique et malique par le permanganate de potasse. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus* du 2 janvier 1900, p. 32). — Une solution d'acide citrique, additionnée à la température ordinaire de permanganate de potasse, brunit d'abord, puis se décolore peu à peu, en dégageant de l'acide carbonique. L'action se porte sur le groupe HO — C — CO.OH, qui est transformé en groupe cétonique, avec départ d'acide carbonique et d'eau. L'acide citrique passe ainsi à l'état d'acide acétone-dicarbonique, que l'auteur a caractérisé en utilisant la propriété qu'il possède de donner, avec le sulfate de mercure, un composé insoluble dans l'eau. Ce précipité, mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique, donne, après filtration, un liquide contenant un corps soluble dans l'éther et présentant les caractères de l'acide acétone-dicarbonique, notamment la décomposition à l'ébullition, la coloration rouge violacé avec le chlorure ferrique et la réaction de Legal.

Si cet acide n'est pas insolubilisé à l'état de sel de mercure peu de temps après sa formation, il perd de l'acide carbonique et se transforme en acétone facile à caractériser dans la solution. Lorsqu'on opère sur environ 300 gr. d'acide citrique et qu'on abandonne le mélange pendant 4 à 5 jours, on peut recueillir, sur les parois du vase qui a servi à l'opération, des cristaux prismatiques très nets, pouvant atteindre 1/2 centimètre de longueur. Ces cristaux sont de deux sortes : les uns sont prismatiques

et constitués par de l'oxalate de manganèse $C^2O^4Mn + 3aq.$; les autres, par de l'oxalate octaédrique $C^2O^4Mn + 2aq.$

Lorsqu'on traite à chaud une solution d'acide malique par une quantité suffisante de permanganate, on observe la décoloration de ce dernier et le dégagement d'aldéhyde. Si le permanganate est ajouté avec précaution et sans excès, la décoloration se produit sans dégagement notable d'acide carbonique, et il se forme de l'acide oxalacétique $CO.OH - CH^2 - CO - CO.OH$. On peut caractériser cet acide en utilisant la propriété qu'il possède de donner rapidement à chaud une combinaison insoluble avec l'acétate de mercure, réactif qui ne précipite pas l'acide malique pur. La réaction est plus nette en ajoutant à une solution étendue d'acide malique le dixième de son volume d'une solution contenant 5 gr. d'acétate mercurique et 1 cc. d'acide acétique pur pour 100 cc.. On porte à l'ébullition le liquide filtré et on ajoute goutte à goutte le permanganate à 2 p. 100; dès les premières gouttes, on aperçoit le précipité formé par la combinaison mercurielle d'acide oxalacétique.

On peut ainsi déceler 0 gr. 05 d'acide malique dans 1 litre de solution. Ces faits peuvent être utilisés pour la recherche de l'acide citrique (1) et de l'acide malique. G. S.

Action des carottes sur l'acidité des vins. — M. SARCOS (*Communication faite à la Société centrale d'agriculture de l'Aude* le 3 février 1899). — On utilise, depuis longtemps, dans les campagnes, la carotte pour désacidifier les vins fortement piqués, et le procédé employé consiste à mettre le vin aigre en contact avec des carottes coupées en rondelles d'une épaisseur d'une pièce de 5 francs.

M. Sarcos a expérimenté ce procédé sur un vin de Frontignan dont le degré alcoolique était descendu, par l'effet de l'acidification, de 16°5 à 14°9 et dont l'acidité totale, exprimée en acide sulfurique, s'était élevée de 3 gr. 24 à 10 gr. 16. Il a introduit un chapelet de rondelles de carottes long de 1 m. 50 environ, dans une bombonne contenant 20 litres de ce vin piqué. Le chapelet était suspendu au bouchon et pendait dans le vin. Au bout d'un mois, l'acidité était descendue à 9 gr. 06. Après immersion d'un nouveau chapelet, l'acidité tomba à 8 gr. 33.

En opérant sur un vin blanc un peu vert, dont l'acidité était de 6 gr. 46, les carottes on fait baisser cette acidité à 4 gr. 99.

La composition chimique des vins ainsi traités n'est pas altérée ; il s'y dissout quelques-uns des éléments solubles des carottes, mais aucun de ces principes n'est nocif ; la saveur du vin est peu modifiée ; on perçoit seulement une petite saveur sucrée de carottes, qui n'est pas désagréable.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 164.

Les carottes ne détruisant pas le *mycoderma aceti*, le vin traité doit être consommé le plus tôt possible.

Ce mode de traitement n'est pas pratique pour le viticulteur qui possède une grande quantité de vin piqué ; il ne peut rendre quelques services que dans les cas où l'on a à traiter seulement quelques hectolitres, et, dans tous les cas, il permet à celui qui ne veut s'adresser ni à la chaux, ni à la potasse, ni à leurs composés, pour corriger l'acescence de son vin, de rendre buvable un produit qui, sans cela, ne pourrait servir qu'à faire de l'alcool ou du vinaigre.

Compte rendu du Congrès tenu à Copenhague en 1899 par l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux *(Suite)* (1). *Analyse des cuirs ; dosage de l'eau et des matières qu'ils contiennent. Analyse des extraits.* — M. Paessler expose la méthode employée à l'Ecole de Freiberg pour l'analyse des cuirs. Cette méthode comporte les déterminations suivantes : eau, matières minérales, matières grasses, matières solubles dans l'eau, dans lesquelles on détermine le tannin et les non-tannins, peau combinée au tannin, azote total, azote du cuir, poids spécifique du cuir et ses épaisseurs.

L'ensemble de ces déterminations permet de calculer l'indice de rendement et l'indice de tannification. On complète l'analyse par la recherche des surcharges minérales et végétales qui peuvent se rencontrer dans certains cuirs.

Le dosage de l'eau s'obtient en desséchant le cuir réduit en poudre à 100-105 degrés, jusqu'à poids constant. Les conclusions de l'analyse ne sont pas tirées directement d'après la teneur brute en eau, mais sur le résultat corrigé selon les données de Von Schrœder, en admettant que l'humidité moyenne d'un cuir non gras (cuir à semelles, cuir de vache) est de 18 p. 100, et que celle d'un cuir gras (cuirs à courroies, cuirs à harnais, d'empeignes) doit être calculée suivant la teneur en matière grasse, d'après la formule suivante, indiquée par Schrœder :

$$W = \frac{1800\,(100 - F)}{8200 + 18\,(100 - T)}$$

dans laquelle W est l'humidité moyenne cherchée, et F la teneur p. 100 en graisse du cuir sec.

L'humidité moyenne étant de 18 p. 100, on abaisse ce chiffre à 15,50 p. 100, si l'on est dans la saison chaude et sèche de l'année ; on l'élève, au contraire, à son maximum, qui est de 20,50 p. 100 dans la saison froide et humide.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 57 et 95.

Ainsi, les variations, dans le cours de l'année, sont égales, en chiffres ronds, à ± 2,50 p. 100. Pour les quatre saisons, on admet les chiffres suivants : de décembre à février, 20 p. 100 ; de mars à mai, 16,50 p. 100 ; de juin à août, 16,30 p. 100; de septembre à novembre, 18 p. 100.

Pour les cuirs gras, les variations sont un peu plus faibles et limitées à ± 2 p. 100.

Pour les matières minérales rapportées à 100 de cuir sec, on admet, comme normale, une teneur en cendres de 0,30 à 2 p. 100. Au-dessus de 2 p. 100, il y a lieu de rechercher les surcharges minérales.

Le dosage des matières grasses s'obtient par extraction au Soxhlet avec le sulfure de carbone. La teneur normale, rapportée au cuir sec, varie de 0,20 à 1,50 et quelquefois 3 p. 100.

La pesée ayant servi pour le dosage de la graisse sert pour la détermination des matières extractives solubles dans l'eau froide (tannin et non-tannins). Dans le cuir à semelles, le cuir de vache séché à l'air, on peut trouver de 3 à 20 p. 100 d'extractif soluble à l'eau ; 3 à 10 dans le cuir à courroies et dans le cuir d'empeignes.

La prise d'essai, épuisée de son extractif soluble dans l'eau, sert pour le dosage de l'azote dans le cuir proprement dit, en tenant compte de l'humidité et des cendres de la prise d'essai. Connaissant la teneur en azote, on peut calculer les quantités de peau combinées au tannin. On admet, pour les peaux de bœufs et veaux de 2 ans et les peaux de porcs, que 1 p. 100 d'azote correspond à 5,62 de peau ; pour les peaux de chèvres, cerfs, chevreuils, à 5,75, et, pour les peaux de moutons, à 5,85 p. 100.

Connaissant la teneur du cuir en azote, on calcule la quantité de peau qui y correspond, et on a, par différence, la teneur en matières tannantes combinées à la peau.

L'*indice de rendement* indique combien de parties de cuir tanné ont été fournies par 100 de peau, le cuir tanné étant évalué en cuir à l'état d'humidité ordinaire à l'air. Ainsi, si, par exemple, un cuir contient 40 p. 100 de peau, l'indice de rendement sera :

$$\frac{100 \times 100}{40} = 250.$$

Au moyen de l'indice de rendement, on peut calculer ce que donnera (environ) une peau dépoilée, passée à l'étuve, dont on connaît la teneur en peau sèche ; soit cette teneur 31, et l'indice de rendement 217.9, on aura

$$\frac{31 \times 217.9}{100} = 67,5.$$

L'*indice de tannification* d'un cuir indique combien de parties de tannin sont combinées à 100 parties de peau ; il s'obtient en multipliant par 100 la teneur du cuir en tannin combiné et divisant par la teneur en peau.

M. Paessler complète l'exposé de cette méthode d'analyse des cuirs, en indiquant le dosage du sucre, de la chaux, de SO^4H^2, et la manière de déterminer le poids spécifique du cuir, à la moyenne d'hydratation, soit 18 p. 100.

M. le Pr Nihoul, de Liège, recommande, pour l'extraction de la matière grasse, de remplacer le sulfure de carbone par le tétrachlorure de carbone, qui est moins inflammable.

M. F. Jean considère comme insuffisant le procédé indiqué par le Dr Paessler pour le dosage de la matière grasse, parce qu'il ne permet pas d'extraire les graisses combinées à l'état de savons insolubles, qui ont pu être introduites dans les cuirs lors de certains modes de finissage qui donnent aux cuirs des qualités particulières. Il estime qu'il est souvent très important de faire une analyse complète de la matière grasse, d'y déterminer, par exemple, l'huile minérale, la paraffine, les matières cireuses et les savons. C'est pourquoi il croit devoir conseiller d'opérer l'extraction des matières grasses totales sur une prise d'essai préalablement acidifiée par l'acide oxalique ou l'acide phosphorique, afin de mettre toute la matière grasse en liberté.

M. le Dr G. Parker, de Londres, qui devait traiter la question : *Nature et composition des extraits tanniques*, dit qu'il n'a pas encore terminé ses études ; il espère pouvoir traiter la question lors du prochain Congrès.

M. Ring, représentant de la fabrique d'extraits Guttmann, à Beliser (Slavonie), dit qu'il étudie de son côté une méthode pour l'analyse des extraits, en vue de la spécification des manières tannifères qui entrent dans leur composition et qu'il a trouvé un procédé permettant de déceler 5 p. 100 de quebracho dans un extrait de chêne ; il pense être en mesure de présenter son travail au prochain Congrès.

M. J. Vermetten, fabricant d'extraits à Anvers, signale à l'Association le très grand intérêt qu'il y aurait à pouvoir reconnaître dans un extrait la nature des matières tannifères qui le composent, parce que, sous le nom d'extrait de chêne, certains fabricants livrent des extraits contenant des tannins de moindre valeur marchande, ce qui constitue, pour les fabricants loyaux, une concurrence contre laquelle ils sont désarmés. M. Vermetten demande que, puisque la science n'a pu encore résoudre cette question, les chimistes se bornent à libeller leurs bulletins d'analyses d'extraits sans mentionner la nature de l'extrait analysé, afin qu'on ne puisse pas se servir de leurs bulletins pour offrir à la vente, sous le nom d'extrait de chêne, des produits qui ne sont souvent que des mélanges de matières tannifères plus ou moins dénaturées.

L'Association, approuvant le bien fondé de l'observation de M. Vermetten, décide que les chimistes devront en tenir compte dans la rédaction de leurs bulletins d'analyses.

FERDINAND JEAN.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Or et argent d'épreuve. — M. CABELL WHITEHEAD (*Engineer, and Mining Jour.*, 1899, p. 785). — L'auteur décrit, dans cet article, le procédé suivi, dans les Monnaies américaines, pour obtenir l'or et l'argent d'épreuve.

Or. — 300 gr. au moins d'or fin, roulé en cornet, sont introduits dans un flacon, avec la quantité requise d'HCl. On ajoute ensuite AzO^3H, par petites quantités, jusqu'à ce que tout l'or soit dissous. On évapore ensuite au bain de sable, jusqu'à complète disparition de AzO^3H, en additionnant, s'il est nécessaire, d'HCl.

Lorsqu'il n'y a plus d'AzO^3H, on ajoute quelques cc. d'acide bromhydrique et on dilue la solution jusqu'à ce qu'elle ne contienne pas plus de 6 gr. 5 par litre.

La solution se trouble par la séparation du chlorure d'argent. La grande dilution est rendue nécessaire par ce fait que le chlorure d'argent est facilement soluble dans une solution concentrée de chlorure d'or. On ajoute de l'acide bromhydrique parce que le bromure d'argent est beaucoup moins soluble que le chlorure.

Après avoir agité la solution, on la laisse en repos jusqu'à parfait éclaircissement, puis le liquide surnageant est siphonné et filtré sur un double filtre, en ayant soin de ne pas mettre en suspension le chlorure d'argent.

Le filtre n'est pas lavé, afin d'éviter toute chance de redissolution du chlorure d'argent pendant le lavage.

L'or est ensuite précipité de la solution limpide par un courant d'acide sulfureux. Par l'emploi de ce réactif, le cuivre est parfaitement séparé de l'or, et l'on n'introduit aucune impureté, comme c'est le cas dans l'emploi du sulfate ferreux ou de l'aluminium.

Après avoir soigneusement lavé par décantation, l'or, maintenant libre de platine et de cuivre, et ne contenant qu'une trace d'argent, est dissous comme précédemment; on ajoute de l'acide bromhydrique et on dilue la solution.

La seconde précipitation de l'or est faite par l'acide oxalique pur. Ce réactif a l'avantage : 1° de ne pas précipiter le platine des solutions acides ; 2° il ne contient aucun métal étranger.

On ajoute l'acide oxalique sous forme de solution concentrée, chaude. La précipitation est complète en six ou sept heures. L'or est lavé, redissous et précipité une troisième fois.

Il est alors lavé à l'eau, puis avec AzO^3H, ensuite avec de l'eau, avec HCl et finalement à l'eau.

L'or desséché est alors mélangé avec 1/5 de son poids d'un flux composé de 3 parties de borax fondu et 1 partie de nitre,

fondu dans un creuset de porcelaine et versé dans un moule frotté à la craie.

On le brosse et on le fait bouillir avec HCl. La barre séchée est ensuite coupée et laminée entre des rouleaux de laminoir soigneusement nettoyés.

Les cornets obtenus sont bouillis avec HCl, pour enlever le métal étranger qui pourrait provenir du laminage, et, après avoir été chauffé au rouge dans un moufle, l'or d'épreuve est prêt à employer.

Argent. — L'argent d'épreuve est obtenu en soumettant l'argent fin (999) à l'électrolyse, en employant comme électrolyte du nitrate d'argent contenant 1 p. 100 d'AzO^3H libre. La barre d'argent fin est soigneusement entourée de papier filtre, et le tout est enveloppé d'un morceau de tissu de coton, de façon à retenir les impuretés qui se déposeraient lors de la dissolution de la barre.

La barre ainsi protégée est mise en relation avec le pôle positif d'une batterie, formant ainsi l'anode, pendant que la cathode est constituée par une feuille d'argent chimiquement pur. L'argent déposé se lave facilement. Pour le fondre, on emploie le même flux que pour l'or, mais il est nécessaire de fondre une seconde fois.

Cette seconde fusion est faite sans flux et a pour but d'expulser l'oxygène introduit par le nitre du flux.

Lorsque l'argent est parfaitement fondu, il est agité avec un morceau de bois sec, tant que le dégagement d'oxygène a lieu. Il est alors versé dans un moule frotté à la craie. La barre est alors nettoyée avec une brosse et SO^4H^2 dilué.

La méthode anciennement pratiquée dans les Monnaies était la suivante : dissoudre l'argent fin dans AzO^3H, laisser déposer l'or, diluer et filtrer. Précipiter l'argent par HCl, laver plusieurs fois par décantation, verser le précipité dans une grande capsule et le laisser sécher à la température ordinaire.

Si cette température n'est pas trop élevée, le chlorure reste granulé, et, s'il est bouilli avec un mélange d'HCl et d'AzO^3H et lavé avec de l'eau pure, toutes les impuretés, or, chlorure mercurique et traces de chlorure de plomb, sont éliminées.

Le chlorure d'argent desséché est réduit par le carbonate de soude pur, additionné d'un peu de nitre.

Cette méthode peut être pratiquée lorsqu'on ne possède pas de source d'électricité.

Une autre méthode satisfaisante de réduction du chlorure d'argent est l'ébullition avec une solution de potasse et de sucre de lait pur. Après la réduction, l'argent est lavé et fondu. P. T.

Dosage de l'or. — MM. VANINO et SEEMANN (*Berichte der deutschen chem. Ges.*, 1899, 32, 1968). — La méthode suivante est basée sur la réduction, à l'état d'or métallique, d'une solution

de chlorure d'or par l'eau oxygénée et la potasse ou la soude. La réaction est instantanée et terminée en quelques minutes, même à froid. Les auteurs recommandent de chauffer un peu après la précipitation, quand on opère en solution diluée, puis d'ajouter, après chauffage, de l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir le précipité sous une forme plus facile à séparer par filtration. La réaction, accompagnée d'un dégagement tumultueux d'oxygène, est la suivante :

$$2\,AuCl^3 + 3\,H^2O^2 + 6\,KOH = 2\,Au + 6\,O + 6\,KCl + 6\,H^2O$$

Des essais faits en vue de doser l'or par cette méthode dans le chlorure double d'or et de sodium n'ont pas donné le résultat espéré, tandis que la réaction avait lieu nettement par la formaldéhyde en solution alcaline (1). C. F.

Procédé électrolytique de dosage de l'azote dans les matières organiques. — MM. C. C. L. G. BUDDE et C. V. SCHOU (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 344). — Les auteurs ont fait des essais pour se rendre compte si la méthode de Kjeldahl pouvait être appliquée simultanément pour doser l'azote et le carbone dans les matières organiques. Ils ont eu l'idée, pour doser le carbone, d'appliquer la méthode de Ullgren; celle-ci, comme on sait, consiste à oxyder la matière organique par le mélange chromique, et à recueillir dans la potasse les gaz dégagés, après leur passage sur l'oxyde de mercure.

Les auteurs ont aussi songé à appliquer le courant électrique pour décomposer la matière organique ; bien que leurs recherches ne soient pas suffisamment avancées pour résoudre complètement le problème, ils ont cru intéressant de publier les résultats qu'ils ont obtenus pour le dosage de l'azote.

Ils emploient, dans ce but, l'appareil figuré ci-contre. Celui-ci consiste en un tube à boule (la boule doit avoir une capacité de 50 à 100 cc., et la partie tubulaire, un diamètre de 2 centimètres). L'extrémité de la boule porte un renflement d'environ 100 cc. de capacité.

La substance pesée est déposée dans ce renflement avec un mélange de 4 cc. de SO^4H^2 fumant et 8 cc. de SO^4H^2 à 66° Baumé. Après avoir bien mélangé le tout, on fait plonger les électrodes dans le liquide. L'anode est consti-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 274.

tuée par une lame de platine roulée en cylindre, d'une épaisseur de 0 mm. 1, de 50 mm. de large et de 30 mm. de long, à laquelle vient se souder un fil de platine de 50 mm. de long. La cathode est constituée par un fil de platine de 1 mm. d'épaisseur et 18 mm. de long, qui est soudé à un fil plus mince. Chacun des fils de platine est soudé à l'extrémité d'un tube de verre *gg*, dans lequel se trouve le conducteur en cuivre ; le contact est assuré par un peu de mercure. On s'arrange en sorte que la cathode se trouve dans l'axe de l'anode quand l'appareil est en place.

On électrolyse avec environ 8 volts. Au commencement, il ne passe qu'un courant faible, qui, en peu de temps, monte à 10 ampères, et le liquide s'échauffe fortement. Au bout de trois quarts d'heure, le liquide est incolore ; on remarque pourtant un léger dépôt noir sur le fond du vase et la cathode. A la fin de l'opération, la moitié de l'acide a disparu. Il se dégage, pendant l'électrolyse, beaucoup d'acide sulfureux, et il se dépose un peu de soufre dans le col du ballon. On continue l'opération comme à l'ordinaire.

Des essais faits avec diverses matières azotées démontrent que, par cette méthode, on obtient des chiffres plus élevés que par la méthode ordinaire. Les résultats par l'électrolyse se rapprochent d'avantage des chiffres théoriques.

Il y a quelques substances, comme les acides urique et cyanurique, qui donnent des résultats trop faibles par la méthode électrolytique, mais qui donnent de bons résultats par la méthode de Kjeldahl. J. W.

Dosage des persulfates. — M. MONDOLFO (*Chem. Zeit.*, t. 23, 1899, p. 699). — On dissout 2 à 3 gr. dans 100 cc. d'eau ; on prélève 10 cc. de la solution, qu'on traite par un excès d'iodure de potassium, et l'on chauffe 10 minutes à 60-80 degrés ; on titre ensuite l'iode mis en liberté par l'hyposulfite décinormal. Pour le calcul, on se base sur l'équation :

$$M'SO^4 + KI = M'KSO^4 + I$$

dans laquelle M' représente un métal ou un groupe monovalent.

G. S.

Dosage du sucre réducteur par pesée du bioxyde de cuivre. — M. F. BOLM (*Zeist. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1899, p. 689). — L'auteur passe en revue les divers procédés basés sur la réduction de la liqueur cuivrique. La méthode qui consiste à transformer l'oxydule rouge en bioxyde de cuivre, puis à réduire ce dernier en cuivre métallique par un courant d'hydrogène, est d'une grande exactitude, mais demande trop de temps.

Après de nombreux essais, l'auteur conclut qu'en oxydant dans de bonnes conditions l'oxydule rouge, celui-ci se transforme intégralement en bioxyde, qu'on peut peser directement ; on en déduit le poids correspondant du cuivre. Des nombreux essais auxquels l'auteur s'est livré, il résulte, d'une façon certaine, que la réduction du bioxyde par l'hydrogène conduit aux mêmes résultats. Il est donc inutile d'avoir recours à cette dernière opération.

L'auteur recommande de recueillir l'oxydule de cuivre sur un tampon d'amiante, garnissant l'extrémité inférieure d'un petit tube d'Allihn. De plus, il faut avoir la précaution de chauffer l'amiante au rouge, de la faire bouillir ensuite avec de la lessive de soude, puis avec AzO^3H, de la laver à l'eau et de la chauffer de nouveau au rouge. Dans ces conditions, l'amiante ne subit plus de perte de poids lorsqu'on filtre la liqueur bleue. Il est vrai que AzO^3H, qui sert à dissoudre l'oxyde de cuivre après chaque opération, l'attaque toujours plus ou moins, mais, puisqu'on tare le petit tube avant chaque opération nouvelle, ce fait n'a pas d'importance.

L'action de AzO^3H sur l'amiante est une cause d'erreur dans la méthode généralement employée et qui consiste à redissoudre l'oxydule par AzO^3H et à calciner le nitrate de cuivre pour le transformer en bioxyde. En procédant ainsi, les résultats obtenus sont toujours trop élevés.

C'est pour éviter cette cause d'erreur que l'auteur recommande d'oxyder l'oxydule rouge directement dans le tube où il a été recueilli. Après lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on sèche rapidement à l'étuve, puis on fait passer dans le tube un courant d'air bien sec. On a soin de chauffer le tube au moment du passage de l'air. L'oxydation est terminée lorsqu'on a fait passer environ un litre d'air. Afin de hâter l'oxydation, on fera bien de tourner le tube de temps en temps. J. W.

Dosage de la glycyrrhizine dans le suc de réglisse. — M. G. MORPURGO (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1899, p. 273). — Dans un matras de 500 cc., on chauffe au bain-marie, pendant une demi-heure, en agitant fréquemment, 20 gr. de suc de réglisse, 100 cc. d'eau et quelques gouttes d'ammoniaque. On ajoute 5 cc. de solution d'oxalate d'ammoniaque à 10 p. 100, et on maintient, pendant une heure, à une température de 50 degrés ; on complète alors le volume de 500 cc. avec de l'eau chaude ; on additionne d'un peu de silice (kieselguhr), et on abandonne au repos pendant 24 heures ; à 250 cc. de liquide filtré, on ajoute 250 cc. d'alcool, et, après douze heures de repos, on prélève 250 cc. (correspondant à 5 gr. de suc de réglisse), qu'on évapore à 50 cc. ; après refroidissement, on acidule par SO^4H^2, jusqu'à forte réaction acide.

La glycyrrhizine (1) se dépose et peut être facilement rassemblée avec une baguette de verve ; le dépôt est lavé à l'eau saturée d'éther, qui ne dissout pas de glycyrrhizine (1) en quantité appréciable, jeté sur un filtre et dissous sur le filtre même avec un peu d'ammoniaque ; le filtre est lavé à l'alcool, et les liquides de filtration sont évaporés à siccité au bain-marie dans une capsule tarée ; on pèse après une heure de dessiccation à 100 degrés.

Les résultats obtenus sont concordants, et un peu plus élevés que ceux obtenus par la méthode de Kremel. L'analyse est beaucoup plus rapide. Trois échantillons commerciaux ont donné :

	Insoluble	Soluble	Humidité	Glycyrrhizine
	—	—	—	—
1.........	36,50	48,30	15,20	6,55
2.........	28,93	60,58	10,48	7,37
3.........	17,70	70,08	12,16	12,26

A. D.

Séparation et dosage de la strychnine et de la brucine. — MM. H. M. GORDIN et A. B. PRESCOTT (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1899, p. 18). — La solution acidulée des deux alcaloïdes, obtenue par la méthode ordinaire, en prenant 4 gr. de noix vomique, est amenée à 100 cc.. 50 cc. de cette solution sont placés dans une fiole d'Erlenmeyer ; on y ajoute 10 cc. d'une solution de SO^4H^2 à 2 p. 100 et de l'eau pour faire un volume total d'environ 200 cc.. Après l'addition de 25 cc. de solution de ferrocyanure de potassium à 5 p. 100, la fiole est fermée et agitée continuellement pendant environ 30 minutes. Le liquide est filtré et le précipité lavé avec de l'eau contenant 1 p. 100 de SO^4H^2 ; le lavage est prolongé jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage ne soient plus amères.

Le filtre est percé et son contenu est transvasé dans une seconde fiole ; on le traite par 20 cc. d'une solution à 5 p. 100 de sulfate de zinc, et on place sur un bain-marie pendant environ 50 minutes. Le sulfate de zinc décompose le ferrocyanure de strychnine ; il se forme du ferrocyanure de zinc insoluble et le sulfate de strychnine passe en solution. Lorsque le liquide est complètement refroidi, on le dilue à 100 cc.. On prend 50 cc. de celui-ci, qui représente 1 gr. de noix vomique exempte de brucine ; on les filtre en les recevant dans une fiole qui contient déjà 20 cc. de solution d'iode N/10, additionnée de 2 cc. d'HCl dilué. La quantité d'iode consommée, multipliée par 43,9, donne la proportion de strychnine p. 100.

L'iode consommé par les deux alcaloïdes est déterminé sur

(1) C'est *acide glycyrrhizique* que l'auteur a voulu dire ; la solution de glycyrrhizine, traitée par l'acide sulfurique, donne un précipité d'acide glycyrrhizique soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'eau éthérée. (*Note du traducteur.*)

une autre portion de l'extrait, et la différence entre les deux dosages, multipliée par 51,79, donne la teneur en brucine.

H. C.

L'iode réactif de l'albumine. — M. M. MONIER (*Gazette médicale de Liège* du 12 octobre 1899). — Lorsqu'on prend une solution d'albumine d'œuf (ovalbumine) ou d'albumine extraite des muscles, qu'on l'additionne de quelques gouttes d'une solution d'iode et qu'on chauffe le mélange, il se forme un coagulum non coloré et le liquide au sein duquel se forme ce coagulum est lui-même incolore.

On ne peut admettre que l'iode soit évaporé, car, si l'on opère semblablement avec deux tubes, l'un contenant de l'albumine et l'autre n'en renfermant pas, la solution d'iode de ce dernier ne se décolore pas par la chaleur.

On peut opérer d'une autre manière : on prend de l'amidon, qu'on délaye dans l'eau et qu'on additionne de quelques gouttes d'une solution concentrée d'iode ; si l'on chauffe, la coloration violette disparaît graduellement ; on ajoute de l'iode jusqu'à ce que, en chauffant, la décoloration ne se produise pas. Si l'on met alors cette combinaison d'iode et d'amidon en contact d'une solution d'albumine, et si l'on chauffe, la décoloration se produit immédiatement.

Ces deux réactions sont extrêmement sensibles, d'après ce que dit l'auteur.

Dosage iodométrique du sucre. — M. N. SCHOORL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1899, p. 633). — Riegler a proposé (1) de titrer iodométriquement, par la méthode de Haene, le cuivre restant après la réduction par une quantité mesurée de liqueur de Fehling de titre connu.

Maquenne (2) a proposé une méthode plus simple, consistant à redissoudre l'oxydule de cuivre dans SO^4H^2, puis à ajouter de l'iodure de potassium et à titrer avec l'hyposulfite de soude N/10.

L'auteur a remarqué qu'il se produit une oxydation partielle du sulfate de cuivre et, en même temps, une séparation d'iode, et la coloration bleue de l'iodure d'amidon, à la fin du titrage, se change en une coloration rouge vineux. Schoorl attribue cet inconvénient au grand excès de SO^4H^2, et les résultats obtenus, en sucre, sont trop forts de 15 pour 100. La réaction, qui doit s'effectuer d'après la formule

$$CuSO^4 + 2\,HI = CuI + I + SO^4H^2$$

se fait mieux en présence d'un excès d'iodure de potassium qu'en présence d'un excès de SO^4H^2 ; cette remarque a conduit l'auteur à employer la méthode suivante :

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 103.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 22.

10 cc. de liqueur cuprique (sulfate de cuivre, 69 gr. 28 par litre; d'où 10 cc. = 27 cc. 74 d'hyposulfite de soude N/10) sont mélangés dans un ballon d'Erlenmeyer de 200 cc. avec 10 cc. de solution tartrique (346 gr. de sel de Seignette et 100 gr. de soude caustique par litre); on complète à 50 cc. avec l'eau distillée, et on chauffe pendant 2 minutes sur une toile métallique et un carton d'amiante. On refroidit rapidement et complètement sous un courant d'eau; on ajoute 10 cc. d'une solution à 20 pour 100 d'iodure de potassium, puis 10 cc. de SO^4H^2 à 15 pour 100 en volume, et l'iode qui est mis en liberté est titré aussitôt avec l'hyposulfite de soude N/10. A la fin du titrage, on ajoute la solution d'amidon, et on s'arrête quand on obtient une teinte jaune crèmeux. Quand on a ainsi établi le titre de la solution cuprique, on fait la même opération avec 20 cc. de celle-ci et un volume connu de solution de sucre, contenant au maximum 0 gr. 09 de glucose ou de saccharose inverti ou 0 gr. 125 de lactose. La différence entre les deux titrages est calculée en sucre. Pour le lactose, on doit chauffer pendant cinq minutes. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie analytique qualitative, suivi de **Tables systématiques pour l'analyse minérale**, par L. DUPARC, A. DEGRANGE et E. MONNIER. —1 vol. de 223 pages (Kündig, 11, Corraterie, à Genève, et Alcan, 108, boulevard St-Germain, Paris, éditeurs). — Prix : 6 fr. — M. Duparc, directeur des laboratoires d'analyse minérale de l'Université de Genève, aidé de ses assistants, MM. Degrange et Monnier, a résumé dans ce livre son enseignement pratique d'analyse chimique qualitative.

Cet ouvrage est, avant tout, ainsi que le disent eux-mêmes les auteurs dans leur préface, un livre de laboratoire destiné à l'enseignement pratique de l'analyse minérale. Pour cet enseignement, on ne met souvent entre les mains des élèves que des tables donnant, sous une forme aussi rapide que possible, la marche à suivre pour effectuer une analyse, et l'élève ne peut pas se rendre un compte suffisant des manipulations qui s'y succèdent. Si, d'autre part, les élèves veulent se reporter aux traités d'analyse, ils se noient souvent dans les détails.

M. Duparc a cherché à éviter ce double écueil ; son livre est à la fois très explicite, très documenté et très facile à consulter.

Parmi les parties de l'ouvrage qu'il y a lieu de signaler tout particulièrement aux chimistes, nous citerons l'analyse des acides, que les auteurs ont étudiés un peu différemment de la manière classique. Ils ont réuni dans une même famille tous ceux qui, hydracides ou oxacides, dérivent d'un même métalloïde.

Citons aussi la méthode que décrivent les auteurs pour la désagrégation des substances insolubles, dans lesquelles, en raison de ses nombreuses analyses pétrographiques, M. Duparc a acquis une grande compétence.

Analyse électrochimique, par Ed.-F. Smith, professeur de chimie à l'Université de Pensylvanie, traduit d'après la 2e édition américaine, par J. Rosset. — 1 vol. de 203 pages, avec 27 figures (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). — Prix : 3 fr. — Ce volume répondra certainement aux desiderata des nombreux chimistes analystes qui veulent se familiariser avec les procédés d'analyse électrochimique. Cette branche de l'analyse a fait, comme on le sait, d'importants progrès, mais les travaux qui y sont relatifs sont disséminés.

Après une courte introduction, consacrée à la façon dont se comporte le courant en présence des acides et des sels, l'auteur décrit rapidement les diverses sources d'énergie électrique ; il indique la façon de contrôler et de mesurer cette énergie ; il donne ensuite un aperçu historique sur l'introduction du courant dans l'analyse chimique, et il décrit les méthodes de dosage et de séparation des métaux, ainsi que les phénomènes d'oxydation qu'il est possible de réaliser au moyen de l'électricité.

M. Smith, qui a une très grande compétence dans les questions d'analyse électrochimique, a fait une sélection des méthodes et a choisi seulement celles qui ont fait actuellement leurs preuves. Ces méthodes une fois choisies, il les expose avec des détails suffisants pour que les chimistes puissent effectuer les dosages sans aucune hésitation.

C'est donc un petit volume qui rendra de réels services dans la pratique du laboratoire.

Dictionnaire des combinaisons du carbone, par Richter (Le Soudier, libraire, 174, boulevard Saint-Germain, Paris). — Prix du fascicule : 2 fr. 25. — Nous avons annoncé (1899, p. 358, 1900, p. 77) la publication par fascicules du *Dictionnaire des combinaisons du carbone* de Richter, qui doit mentionner 74.000 corps environ. Dans les 28 premiers fascicules, on trouvait les composés contenant de 1 à 7 atomes de carbone ; les nouveaux fascicules parus (de 29 à 39 inclusivement) continuent la série de ces composés et terminent l'ouvrage.

Annuaire de l'observatoire municipal de Paris pour l'année 1900 ; météorologie, chimie, micrographie, applications à l'hygiène. — 1 vol. de 578 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 2 fr. — Cet annuaire, qui paraît tous les ans, depuis 1872, contient le résumé des travaux de l'observatoire de Montsouris. Celui-ci est relatif aux travaux effectués durant l'année 1898.

En outre des documents nombreux qu'il renferme, on y trouve l'exposé des méthodes d'analyse chimique et bactériologique de l'eau et de l'air.

Recette, manipulations, soins et analyse chimique du vin rouge, par Ch. Durand, pharmacien principal de la marine (Imprimerie Nationale). — Cette notice a été rédigée en vue des fournitures de vin destinées à la marine. L'auteur y indique les conditions dans lesquelles se font le choix et l'examen des vins présentés aux adjudications de la Marine. Il insiste sur les méthodes d'analyse qui permettent de reconnaître si les vins sont conformes au cahier des charges et s'ils sont susceptibles d'une bonne conservation à bord des navires.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

L'origine des phosphates de la Somme. — Notre collaborateur, M. Henri Lasne, avait présenté à la Société industrielle d'Amiens un mémoire sur *l'origine des phosphates de la Somme.* Ce travail a été couronné par cette Société le 27 juillet 1899. Nous détachons du rapport présenté à ce sujet le passage suivant :

« Le mémoire répondant à la 22e question est un travail des plus « consciencieux sur l'origine des phosphates de la Somme. Bien docu- « menté sur la partie géologique et sur la partie chimique, il représente « un labeur considérable. De plus, un cachet d'originalité se révèle dans « toute la portion de la genèse des phosphates, question si ardue et « encore bien controversée. Il est bien entendu que la responsabilité de « ses théories reste à l'auteur, mais on peut en admirer l'heureuse con- « ception. L'ordre et la méthode conduisent l'auteur bien nettement à ses « conclusions....

« Aussi nous félicitons l'auteur de ce mémoire, et nous proposons de « lui décerner une médaille d'or. »

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 12 septembre au 9 novembre 1899 (1).

293.537. — 21 octobre 1899. — **Drescher.** — Procédé pour fabriquer le peroxyde d'hydrogène.

293.690. — 25 octobre 1899. — **Cie Parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour préparer la p-oxy-p-amidodiphénylamine.

293.909. — 2 novembre 1899. — **Société Badische anilin et soda Fabrik.** — Préparation de dérivés nitrés de dialphyldiamidoanthroquinones (dialphylidoanthraquinones).

294.164. — 9 novembre 1899. — **Société anonyme des produits Fred. Bayer et Co.** — Procédé pour la préparation d'un acide amidonaphtolsulfonique.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

CHIMISTE 25 ans, désire place dans l'industrie (verrerie, métallurgie ou produits chimiques). — S'adresser au Bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Précautions à prendre pour assurer l'exactitude de certains dosages acidimétriques.

Par M. L. Magnier de la Source.

(*Suite*) (1).

III

Lorsqu'on veut déterminer l'acidité d'un liquide, le choix de l'indicateur destiné à signaler le terme de la réaction n'est point indifférent. Tout le monde sait, en effet, que certains indicateurs sont particulièrement sensibles aux bases, d'autres aux acides, si bien que le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline nécessaire pour saturer l'acidité d'un liquide plus ou moins complexe varie dans des limites assez étendues, si l'on prend d'abord pour terme de la saturation le virage d'un indicateur sensible aux bases, puis celui d'un indicateur sensible aux acides. Aussi bien, a-t-on soin, dans les analyses commerciales ou industrielles, de définir exactement les conditions dans lesquelles l'opérateur doit se placer pour obtenir des résultats comparables à ceux que produira tout autre chimiste chargé d'effectuer le même essai.

Il est pourtant des cas où cette définition si importante semble avoir été regardée comme superflue, et où chacun demeure libre de choisir à son gré tel ou tel indicateur de préférence à tel ou tel autre.

Bien que le résultat obtenu puisse varier de 10 pour 100, on l'appelle toujours « *l'acidité du liquide* », ce qui est profondément regrettable et peut conduire aux plus graves conflits.

M. A. Gautier (2) considère avec Pasteur l'acidité d'un vin comme complètement saturée par l'eau de chaux, lorsqu'un trouble floconneux de couleur neutre, grise ou foncée, se rassemble et nage dans le liquide.

Le procédé suivant, dit ensuite le même auteur (3), est à la fois simple et rapide : « Après avoir chauffé le vin jusqu'à l'ébullition, « pour en chasser l'acide carbonique, on introduit dans un gobe- « let de verre environ 100 cc. d'eau, puis quelques gouttes

(1) Voir *Annales de Chimie analytique, 1900*, p. 121.
(2) A. Gautier, *Sophistication et analyse des vins*, 4e édition, p. 97.
(3) A. Gautier, *ibid*, p. 98.

« d'une solution étendue de phtaléine du phénol. On y verse « avec précaution de la soude étendue, jusqu'à virage au « rouge, puis 5 cc. de vin chauffé. On obtient ainsi un liquide « plus ou moins coloré en rouge, auquel on ajoute peu à peu, « en agitant après chaque addition, une solution étendue et « titrée de soude caustique. A un certain moment, la teinte « du liquide s'assombrit et finit par prendre une teinte neutre « généralement grise. Il suffit alors d'y ajouter une ou deux « gouttes de la même lessive de soude titrée pour que le ton « du liquide vire au rouge net, virage qui marque la fin de la « réaction ».

Tony-Garcin (1), reprenant cette même question de l'acidité des vins, conseille d'arrêter l'addition de soude lorsque le vin vire au noir brun, sans mélange de violet ni de vert.

M. Sanglé-Ferrière (2) recommande : 1° le procédé à la touche sur papier de tournesol sensible ; 2° le procédé à la phtaléine du phénol, mais il fait observer que les résultats obtenus par cette dernière méthode sont toujours un peu forts, comparativement à la touche.

Rapprochons maintenant les unes des autres les acidités trouvées pour un même vin, en suivant rigoureusement la marche indiquée par chaque auteur :

	Acidité en SO^4H^2
1er procédé de M. A. Gautier.	4 gr. 05
2e » »	4 » 36
Procédé de Tony-Garcin	4 » 10
1er procédé de M. Sanglé-Ferrière. . .	4 » 10
2e » » . . .	4 » 41
D'autre part, en prenant comme indicateur la teinture de lackmoïde (indicateur sensible aux bases), on a obtenu, pour le même vin	4 » 05

Ainsi, les résultats obtenus, en prenant pour terme de l'opération :

a) Le virage de la couleur du vin ;
b) L'apparition d'un précipité persistant ;
c) Le virage du tournesol ;
d) Le virage du lackmoïde ;

concordent sensiblement entre eux, tandis que la phtaléine du phénol n'a manifesté sa présence qu'après addition d'un sup-

(1) Tony-Garcin. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. CV., p. 577.
(2) Sanglé-Ferrière, *Encyclopédie chimique*, t. XC, p. 125.

plément de liqueur alcaline correspondant à 0 gr. 30 environ d'acide sulfurique. Dans bien des cas, on observe des écarts beaucoup plus considérables.

Quelle est la raison de ces écarts ?

La couleur du vin, le lackmoïde, le tournesol, sont des indicateurs peu sensibles aux acides faibles, et le virage de chacun d'eux s'effectue bien avant la saturation complète de l'acidité totale du vin.

La phtaléine du phénol, au contraire, est d'une sensibilité remarquable aux acides les plus faibles, et elle ne prend sa coloration rose qu'après saturation complète de ceux-ci.

Pour démontrer que la matière colorante du vin est un indicateur plus sensible aux bases qu'aux acides faibles, il me suffit de rapporter l'expérience suivante :

100 cc. d'un vin, dont l'acidité en SO^4H^2 est de 5 grammes par litre, sont additionnés de 50 cc. d'une solution concentrée d'acétate de soude bien neutre à la phtaléine. On complète ensuite le volume à 200 cc. avec l'eau distillée.

Au bout de quelques instants, le liquide devient violacé. Après vingt-quatre heures, la teinte du mélange est semblable à celle d'un vin presque complètement saturé par un alcali ; elle ne diffère pas de ce que M. Gautier appelle « une teinte neutre généralement grise ».

Il s'est formé, en outre, un abondant précipité d'un bleu foncé, tirant sur le noir.

Or, l'acidité du liquide, évaluée en SO^4H^2, la phtaléine étant prise pour indicateur, est de 2 gr. 45. Elle n'a donc diminué que d'une quantité insignifiante et bien incapable d'expliquer le virage de la couleur, ainsi que sa précipitation.

On peut donner à cette expérience une forme plus élégante, si l'on désire se borner à un résultat qualitatif : sur un filtre en papier épais, on jette un peu de vin. Après que celui-ci s'est écoulé, le filtre est teint en rouge par la matière colorante fixée sur le papier. On le remplit alors au tiers ou au quart d'une solution concentrée d'acétate de soude neutre à la phtaléine. Aussitôt, le papier passe du rouge vif au gris bleuâtre partout où la matière colorante du vin a été touchée par le réactif. La teinte varie d'ailleurs avec le cépage, mais les papiers obtenus redeviennent toujours d'un beau rouge par addition d'un acide énergique. C'est en vertu d'une réaction du même ordre que le papier rouge de tournesol vire au bleu dans la solution d'acétate de soude, malgré la neutralité de ce sel.

Nous devons donc admettre que, non seulement les acides éner-

giques du vin ont été remplacés par l'acide acétique, mais que celui-ci s'est trouvé partiellement séparé de sa combinaison avec la potasse par les acides œnoliques, lesquels, en s'unissant à cette base, ont dû former des combinaisons soit neutres, soit douées d'une fonction acide affaiblie et de couleur bleuâtre ou grise, en même temps que peu solubles ou insolubles.

Mais à chaque molécule de potasse saturée par un acide œnolique correspondait une molécule d'acide acétique mise en liberté, de telle sorte que la phtaléine ne nous a signalé aucune variation de l'acidité totale, malgré le virage de la couleur du vin et la formation d'un précipité persistant.

Il est donc inexact d'appeler *acidité totale* d'un vin l'acidité obtenue en prenant comme indicateur soit la couleur du vin, soit le tournesol, soit le lackmoïde, soit l'apparition d'un précipité floconneux persistant.

L'acidé totale, comprenant celle des œnotannins, des acides œnoliques et autres acides faibles, n'est réellement saturée qu'après l'apparition de la teinte rose due à la phtaléine du phénol.

On peut incontestablement, en vertu d'une convention, appeler acidité le nombre de grammes d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la quantité de soude susceptible de faire virer la couleur du vin, ou d'y produire un précipité, ou de bleuir le tournesol sensible, mais on n'a pas le droit de dire du nombre ainsi obtenu qu'il représente l'*acidité totale*, puisque, dans ce cas, certains éléments à fonction manifestement acide n'ont pas été saturés et ne peuvent l'être qu'après le virage de l'indicateur employé.

De l'acidité des farines

Par MM. Marion, ingénieur-chimiste de la bisquiterie Lefèvre-Utile
et le Dr Manget.

L'estimation de la valeur commerciale d'une farine accorde une place importante à la détermination de l'acidité.

La recherche de cette donnée a, comme point de départ, les travaux de M. Balland, qui, le premier, a démontré que toute farine, même fraîchement moulue, possède un degré d'acidité allant en augmentant avec l'âge. Nous ne nous étendrons pas sur le mode opératoire, connu des chimistes, pour arriver aux conclusions de l'auteur : 1° l'acidité est inégalement répartie dans le grain de blé ; 2° elle progresse du centre à la périphérie de l'amande farineuse, le maximum résidant dans les germes. D'où il résulte que les farines fleurs sont moins acides que les farines secondaires, qui, elles-mêmes, le sont moins que les issues.

Le gluten, la matière grasse, les ferments, forment, par leurs transformations successives, les éléments acidifiants qui progressent lentement, suivant les conditions hygrométriques et de milieu dans lesquelles ces substances se trouvent placées.

L'eau de végétation retenue par les farines est un des principaux éléments de leur altérabilité.

Dernièrement, M. Rœser, à la suite d'un travail comparatif, portant sur soixante analyses de farine fraîche de Tunisie, dont il a dosé l'acidité par la méthode de M. Balland, en même temps qu'il a dosé l'acidité provenant de la matière grasse extraite de ces farines, arrive à conclure :

Que les acides solubles dans l'éther le seraient également dans l'alcool à 95° à la faveur de l'éther et que, dans les farines fraîchement moulues, il y aurait une corrélation entre le taux de l'acidité de la farine par l'alcool et l'acidité de la matière grasse par l'éther. L'écart, quand il existe, semblerait dénoter, suivant cet auteur, le développement d'un acide formé en dehors de la matière grasse, aux dépens, soit des matières albuminoïdes, soit du glucose ou de l'amidon, acide insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool.

Cependant, le fait que la matière grasse disparaît avec le temps, alors que le taux d'acidité augmente, ne permet pas de confirmer la relation observée par Rœser, qui reste cependant exacte quand on envisage une farine fraîche et de provenance étrangère.

Il reste à savoir dans quels éléments constitutifs de la farine se trouve localisée l'acidité. N'oublions pas que cette teneur en acidité relève d'un mélange de corps plus ou moins combinés et que, suivant la nature du dissolvant employé, nous devrons trouver des chiffres différents.

Ainsi, selon nous, dans une farine ancienne, qui renferme une matière protéique capable d'une plus ou moins grande solubilité, l'action du dissolvant employé pour la recherche de l'acidité devient un facteur très important dans cette recherche.

Puisque, dans les vieilles farines n'ayant aucune trace apparente d'altération et possédant une humidité inférieure à la normale, l'acidité a augmenté pendant qu'avait lieu une modification du gluten, nous pouvons dire que le gluten d'une farine subit une transformation lente, caractérisée par une élévation de l'acidité ; donc, ce gluten doit posséder un élément acide. C'est ce que nous avons recherché, en suivant le procédé de M. Balland, appliqué sur du gluten sec finement pulvérisé. Seulement, en nous inspirant des études de Rœser, nous avons scindé notre

analysé : dans le premier cas, nous avons étudié le gluten sec, tel qu'une opération prélimaire nous l'a donné par extraction d'une farine première du commerce ; ce même gluten sec, dans une seconde expérience, a été traité par la ligroïne, afin de la priver de la matière grasse, pour être ensuite soumis à la recherche de l'acidité.

Nous avons pu constater que ce gluten renformait, d'abord, 0,74 de matière grasse dans 100 de gluten, et que, de plus, l'acidité était de :

0,051 p. 100 pour le gluten sec
0,039 — gluten sec dégraissé

en tenant compte, bien entendu, de l'acidité propre de l'alcool à 95° employé.

Donc le gluten a une fonction acide, due à sa constitution même et à la matière grasse qu'il renferme.

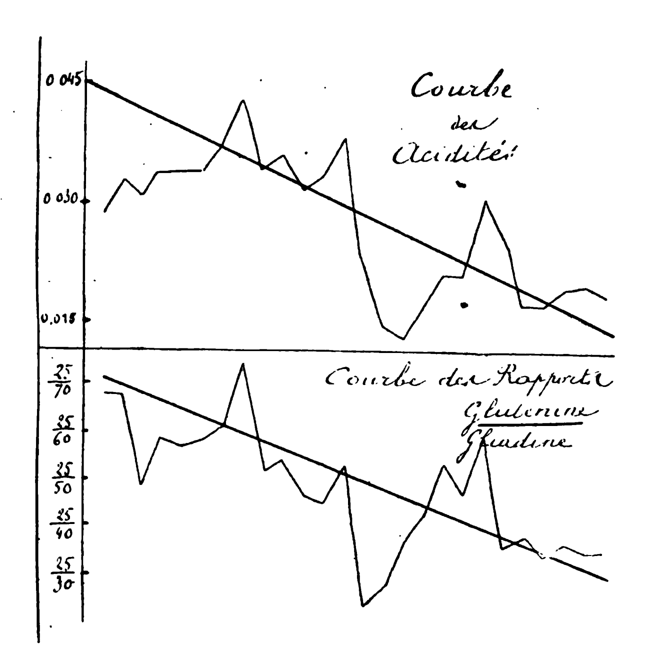
Si, maintenant, nous traitons ce même gluten sec pulvérisé par l'alcool à 70°, qui, ainsi que l'a démontré M. Fleurent, est le meilleur dissolvant de la gliadine, et si nous dosons l'acidité dans ce cas particulier, nous trouvons une teneur de 0,23 p. 100. Nous sommes donc autorisés à dire que l'élément particulièrement acide qui constitue le gluten est la gliadine.

Il est permis cependant d'avancer que la gliadine et la gluténine, composés à fonction acide ou basique, se trouvent liés dans le gluten, non pas mécaniquement, mais à l'état de combinaison fragile. La gluténine, l'élément le plus altérable, s'hydrolisant par la diastase, rend libre la gliadine, dont la fonction acide est beaucoup plus élevée que sa congénère. Cela explique le procédé de rajeunissement des farines altérées par mélange avec du son, que l'on sait être riche en gluténine ; d'où, le bénéfice de cette opération, qui abaisse la teneur en acidité.

D'après ce que nous venons de voir, il nous est permis de dire : *Que l'acidité d'une farine première et de fabrication récente est fonction directe de la gliadine du gluten.*

En effet, nous avons fait une série d'analyses portant sur des farines premières du commerce et de moins de trois mois d'âge ; puis nous avons transcrit nos résultats à l'aide de courbes pour l'acidité et le rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}} = \frac{25}{N}$, tel que M. Fleurent, dans son magistral travail, a permis de l'établir. Or, puisque, dans ce rapport, la gluténine est constante, on peut dire que la courbe du rapport représente bien les variations de la gliadine. Si nous établissons, pour cette série d'études, les droites représentant les

moyennes dans les deux cas visés, il est frappant de constater le parallélisme de ces deux droites, ce qui confirme l'hypothèse que nous venons d'avancer.



Nous venons de voir que l'alcool à 70° nous a permis de déceler une teneur en acidité plus forte que l'alcool à 95°. Naturellement une question se pose de suite à l'esprit : quel est le meilleur dissolvant pour la recherche de l'acidité ?

En consultant les auteurs qui traitent de la question, nous relevons, en première ligne, le procédé de M. Balland, antérieur à 1889, et qui est exclusivement employé par les chimistes.

De ses observations personnelles, M. Balland tire les conclusions suivantes :

1° L'acidité, exprimée en acide sulfurique monohydraté, oscille dans les farines nouvelles entre 0 gr. 015 et 0 gr. 040 pour 100 de farine.

Par altération, l'acidité de la farine peut atteindre 0,120 p. 100 pour les blés tendres et 0,070 p. 100 pour les blés durs.

Nous avons eu, de notre côté, un grand nombre de farines anciennes, sur lesquelles nous avons dosé l'acidité, tout en notant, pour chacune d'elles, les observations que la main et le palais nous permettaient d'enregistrer, comme le montre ce tableau :

N°	Age	Observations	Acidité p. 100
—	—	—	—
1	— 3 ans	assez bonne	0,086
2	— 3 »	légèrement usée, mâtons	0,086
3	— 3 » 10 mois,	un peu usée, mâtons, un peu acide	0,099
4	— 3 » 7 »	usée, mâtons	0,104
5	— 4 » 8 »	légèrement usée, mâtons, légèrement acide	0,112
6	— 3 » 4 »	usée, mâtons, acide	0,122
7	— 3 » 6 »	usée	0,123
8	— 3 » 8 »	usée, légèrement aigre	0,123
9	— 3 » 5 »	acide	0,127
10	— 3 » 9 »	acide	0,149
11	— 3 » 7 »	quelques mâtons	0,153
12	— 3 » 3 »	légèrement usée, quelques mâtons, un peu acide	0,159
13	— 3 » 7 »	usée, mâtons, aigre	0,163
14	— 3 » 5 »	» » »	0,218
15	— 3 » 10 »	très usée, mâtons, très acide	0,223
16	— 3 » 7 »	» » »	0,245
17	— 3 » 1 »	» » »	0,256
18	— 3 » 3 »	» » »	0,291
19	— 3 » 5 »	ne peut plus passer pour de la farine	0,306
20	— 3 » 1	ne peut plus passer pour de la farine	0,352

Toutes ces farines étaient des farines premières du commerce, qui, en raison de l'état dans lequel elles avaient été mises en magasin et du milieu où elles s'étaient trouvées, avaient subi des transformations plus ou moins profondes. On peut dire que les observations physiques sont bien en rapport avec la teneur en acidité dosée suivant le procédé de M. Balland dans l'alcool à 95° et à la température du laboratoire, et qu'une teneur de 0,100 est déjà appréciable au goût. On objectera peut-être que cette acidité est une quantité négligeable comparativement à l'acidité due à la panification ; sans doute, mais, si l'acidité d'un pain est plus élevée, elle provient d'un travail de fermentation q'on a développé dans la pâte, tandis que l'acidité de la farine provient d'une altération des éléments de cette farine, altération rendant tout travail de panification de plus en plus difficile, à mesure que le taux d'acidité s'accroît dans la farine.

En recherchant d'autres procédés de dosage, nous trouvons, en 1890, dans les *Archives de médecine et de pharmacie*, un excellent travail de M. Wagner, qui dose l'acidité au moyen de l'eau chloroformée et de l'alcool plus ou moins étendu d'eau. La présence du chloroforme a pour but de se mettre à l'abri des ferments.

D'après cet auteur, l'acidité d'une farine varie avec la dilution de l'alcool, suivant qu'il est concentré, très étendu ou moyen, et, avec ce dernier, il obtient la teneur maxima.

Il étudie, en outre, l'influence de la quantité de liquide, l'influence du filtre, ainsi que celle du temps. Il termine son travail en proposant le mode opératoire suivant : 1° agiter 10 gr. de farine avec 100 cc. d'alcool à 60° ; 2° filtrer et ajouter, avant chaque essai, 3 cc. 75 d'alcool à 95° à 10 cc. du mélange ; 3° titrer au moyen de la soude au 1/20, en prenant comme indicateur la phtaléine du phénol.

Puis, dans les ouvrages plus récents, qui traitent cette même question, nous relevons le procédé de M. Planchon, décrit tout au long dans le tome II de la pratique des essais commerciaux d'Halphen (1893).

Ici nous trouvons un dissolvant différent. M. Planchon s'adresse à l'eau, et, au lieu de filtrer le liquide, il titre directement le mélange d'eau et de farine, après quelques minutes d'agitation.

Les chiffres obtenus par cette méthode n'ont aucun rapport avec ceux trouvés en suivant les procédés précédents ; c'est ainsi que M. Planchon propose les chiffres suivants :

Farine de cylindres........	0,105 à 0,122	p. 100 d'acidité
» de meules........	0,119 à 0,133	—
» avariée, impropre à tout travail de boulangerie	0,150 à 0,565	—

Dès 1889, cet auteur avait publié les résultats d'expériences portant sur une farine et il avait trouvé :

0,042 d'acidité dans le liquide de décantation.

0,126 d'acidité totale lorsque le dosage était opéré sur la farine elle-même.

D'autre part, la macération dans l'alcool à 90° a décelé dans la farine la présence de 30 grammes d'acides solubles; aussi, dans le *Journal de pharmacie* de 1889, M. Planchon concluait :

Que la farine ne cède ni à l'alcool, ni à l'eau froide, la totalité des acides qu'elle contient, et que l'emploi d'une liqueur alcaline, agissant sur la farine elle-même, est nécessaire pour lui enlever l'ensemble de ses acides.

En étudiant le procédé de M. Planchon, on se rend compte qu'une teneur en acidité aussi élevée vient de ce que l'eau s'empare des acides minéraux des phosphates, sulfates, etc..., qui n'ont aucun intérêt à être connus, car les acides organiques *seuls* sont susceptibles de se développer avec l'âge de la farine et ces derniers ont seuls de l'importance. Quant à l'emploi d'une liqueur alcaline, nous doutons de son exactitude, à cause de la présence des matières grasses qui se saponifient fatalement.

En raison de la diversité des résultats trouvés en suivant les divers procédés, nous avons recherché l'acidité d'une même farine en nous servant de différents milieux.

Afin de nous mettre à l'abri de l'action des diastases, des mélanges de farine préalablement dégraissée, d'eau et d'alcool ont été agités d'une manière continue dans un milieu refroidi dont la température était inférieure à 4 degrés. Après 3 heures d'agitation soutenue, les farines ayant abandonné au liquide les matières solubles à cette basse température, nous avons pu effectuer le dosage de l'acidité sur un volume déterminé de la macération filtrée.

Enfin, le volume primitif étant rétabli par réintégration de la solution neutralisée, nous avons cherché l'acidité totale en opérant cette fois sur la mixture et la farine.

Les différents milieux employés ont été : l'alcool absolu, l'alcool à 95°, l'alcool à 70° et l'eau distillée.

En opérant le dosage directement sur la farine, entre des mains inexpérimentées, même avec un témoin, le terme de la réaction ne peut être apprécié avec une précision satisfaisante en raison du peu de netteté de la coloration du curcuma ou de la phtaléine du phénol. Lorsque nous avons employé l'eau, nous avons dû abandonner la filtration et la remplacer par la décantation.

Les farines mises en expérience étaient des farines blutées à 80 p. 100 d'extraction et dont l'analyse a été :

Humidité...........	13.65	p. 100
Matière grasse.......	1,85	—
— minérale.....	0,80	—
Gluten humide.......	24,00	—
— sec..........	7,68	—
Rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$....	$\frac{25}{39}$	—
Acidité Balland......	0,044	—
— Planchon....	0,140	—

Pour l'acidité dans les différents milieux, après agitation à une température inférieure à 4 degrés, nous avons trouvé :

Alcool absolu :

Par filtration....	0,023	acidité p. 100
Sur la farine....	0,355	—

Alcool à 95° :

Par filtration....	0,028	—
Sur la farine....	0,136	—

Alcool à 70° :

Par filtration....	0,070	—
Sur la farine....	0,402	—

Eau distillée :

Par décantation.	0,066	—
Sur la farine....	0,173	—

Cela prouve : 1° que l'acidité totale d'une farine ne peut être indiquée par le liquide de décantation, quelle qu'en soit la nature ;

2° Que les opérations de dosage faites sur la farine elle-même ont toujours donné, pour l'acidité totale, des chiffres plus élevés que ceux provenant des dosages effectués par filtration ou décantation ;

3° Que l'alcool à 70° est le milieu alcoolique qui donne l'acidité la plus élevée ;

4° Que le taux de l'acidité paraît être en relation directe avec le pouvoir dissolvant du milieu sur la matière protéique.

Cette dernière observation avait été appliquée directement sur le gluten au début de ce travail. Et, dans le cas de l'alcool à 70° (dissolvant par excellence de la gliadine du gluten), on voit que, par filtration, le dosage semble donner l'acidité libre, renforcée des albumines à fonction acide solubles dans ce milieu.

Donc les éléments du gluten peuvent fonctionner comme un acide faible ; ils sont capables, par conséquent, de neutraliser un alcali et de former des combinaisons qui changent leur propriété chimique, leur solubilité et leur pouvoir rotatoire.

Nous dirons donc incidemment que, dans le procédé de M. Fleurent pour le dosage des éléments du gluten privé de matière grasse, afin d'établir le rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$, le taux alcalin de la solution alcoolique à 70° s'affaiblit à basse température avant le passage de l'acide carbonique, comme on peut s'en assurer par agitation soutenue du gluten dans le milieu qui doit le dissoudre,

toutes corrections faites. La capacité acide qui résulte de cette absorption représente un chiffre d'acidité très élevé, ce qui permet d'établir que le gluten a des propriétés acides incontestables, faisant baisser la teneur en alcali de la liqueur alcoolique titrée.

De ce qui précède, on voit que l'alcool absolu, laissant insolubles tous les éléments du gluten, donne le taux d'acidité le moins élevé.

L'alcool à 95°, dissolvant déjà des traces de gliadine, fournit un chiffre un peu plus fort.

Enfin, l'alcool à 70°, étant le dissolvant par excellence, donne un chiffre beaucoup plus élevé.

Voici, en résumé, les conclusions que nous tirerons de ce travail :

1° On doit considérer comme acidité des farines celle qui provient des acides organiques prenant naissance dans les fermentations, causant l'altération future des farines, et non celle venant des acides fixes minéraux qui n'interviennent dans aucune de ces transformations secondaires.

2° Le gluten est un des principaux agents d'acidité, à cause de la gliadine qui a une fonction acide, et, suivant la nature du dissolvant, l'influence de la gliadine se fait plus ou moins sentir.

Aussi, est-il important, dans un laboratoire, de suivre une méthode bien déterminée, permettant des termes de comparaison avec d'autres analyses faites par différents opérateurs ; c'est pourquoi nous proposons de suivre la méthode indiquée par M. Balland, établie sur un grand nombre d'observations, en nous servant de perles de verre pour établir un contact aussi intime que possible entre la farine et l'alcool à 95° ; on filtre le liquide pour faire le dosage sur une partie aliquote, et on exprime l'acidité en acide sulfurique monohydraté.

Nous croyons qu'après agitation de la farine avec l'alcool, il est préférable d'opérer la filtration, au lieu de faire reposer le liquide pour arriver à prélever l'alcool éclairci ; car ce temps serait plus ou moins long (douze heures au moins) et on ne pourrait éviter les commencements de fermentation qui ajouteraient encore leur taux d'acidité à celle qui existe réellement.

Dosage volumétrique du manganèse dans les fers, fontes et aciers.

Par M. André Mignot,
Ingénieur civil des mines.

Principe. — Dans le courant de l'année 1888, le principe d'une nouvelle méthode de dosage volumétrique du manganèse était

publié, sous la signature Schneider, dans le *Bulletin de la Societe chimique*. Ce principe est le suivant : une solution azotique de manganèse, traitée par le tétraoxyde de bismuth, se transforme, en quelques minutes et à la température ordinaire, en acide permanganique, lequel peut être dosé volumétriquement en le décolorant par une solution titrée d'eau oxygénée.

Cette méthode, très séduisante par sa simplicité et sa rapidité, devait recevoir une application courante dans l'industrie métallurgique, et, en particulier, dans les usines fabriquant de nombreuses variétés d'acier, où la détermination de la teneur en manganèse joue un rôle important et nécessite une fréquence d'analyses que ne permettrait pas la méthode pondérale.

Nous avons aussitôt, dans une importante usine du centre de la France, étudié la méthode et cherché son application aux analyses sidérurgiques, en la comparant à la méthode pondérale, et, le résultat des dosages comparatifs effectués ayant pleinement justifié l'exactitude du nouveau procédé, ainsi que le montrent les résultats cités plus loin, nous avons, dès janvier 1889, substitué, dans la plupart des cas, le procédé Schneider, donnant entière satisfaction, à la méthode pondérale de dosage du manganèse.

L'application intégrale du procédé comporte la fabrication du tétraoxyde de bismuth, la préparation d'une solution titrée d'eau oxygénée, la vérification de l'absence de manganèse dans du fer pur, l'opération de dosage proprement dite et la comparaison des résultats obtenus avec les teneurs en manganèse indiquées par la méthode pondérale au brôme et à l'ammoniaque.

Préparation du tétraoxyde de bismuth. — Une cause d'échec, qui s'est présentée lors de nos premiers essais d'application de la méthode Schneider, a été la difficulté de se procurer du tétraoxyde de bismuth pur. Plusieurs insuccès ont été dus à l'emploi d'un oxyde de bismuth qui était considéré comme répondant à la formule du tétra, et qui,en réalité, n'était qu'un oxyde inférieur, ainsi que nous l'avons reconnu. L'obtention de ce corps était inhérente. soit au mode de fabrication, soit aux soins apportés à celle-ci ou à la conservation des produits. Quoi qu'il en soit, nous avons, à la suite de ces insuccès, essayé de préparer le tétraoxyde de bismuth suivant les indications données, et le résultat a été satisfaisant en opérant avec tous les soins désirables.

Cette préparation s'effectue par la fusion à température modérée, dans un récipient en fer, d'un mélange intime à poids égaux de sous-nitrate de bismuth et de chlorate de potasse, auquel on a ajouté un poids double de soude caustique, soit 500 grammes de

chacun des sels pour 1 kilogr. de soude. Il est nécessaire, pendant l'opération, de brasser de temps à autre la matière en fusion, afin d'assurer le mélange des divers corps, et de recouvrir le récipient, si l'on veut éviter des pertes par projection.

La masse fondue, de couleur brun-rougeâtre, est coulée sur une aire, puis lavée fortement par digestions avec l'eau et décantations successives, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction alcaline. Le tétraoxyde, après dessiccation, est mis en poudre pour être employé dans les analyses ultérieures.

Solution titrée d'eau oxygénée. — L'eau oxygénée à employer doit être une solution suffisamment étendue pour que quelques divisions de la burette de Mohr, en plus ou moins de celles strictement nécessaires à la décoloration de l'acide permanganique, n'influent pas sur la teneur en manganèse du corps soumis à l'analyse.

D'autre part, la nécessité d'avoir une solution étendue réside dans la facile décomposition, même vers la température ordinaire, de l'eau oxygénée. Celle-ci, au maximum de concentration, dégage, par sa décomposition, 475 fois son volume d'oxygène : ce n'est qu'étendue d'eau qu'elle devient plus stable, et cette stabilité est accrue par la présence d'un acide. Ayant fait nos essais avec de l'eau oxygénée à 12 volumes, et nous basant sur l'emploi d'eau normale diluée au vingtième, nous avons pris comme base une solution renfermant $0.05 \times \frac{475}{12} \times \frac{1.000}{100} = 19$ cc. 79 d'eau oxygénée par litre, additionnée de quelques gouttes d'acide azotique.

Cette solution a été titrée par rapport à un acier type, dont la teneur en manganèse de 0.32 pour 100 a été vérifiée par de nombreux dosages effectués par la méthode au brôme et à l'ammoniaque.

Pour ce dosage, l'opération a été conduite telle que nous la décrivons plus loin pour la détermination du manganèse dans un échantillon soumis à l'analyse. Opérant sur divers poids de l'acier type, les quantités ci-après de solution d'eau oxygénée ont été nécessaires pour obtenir la décoloration de l'acide permanganique formé, lors du traitement de cet acier, en solution azotique, par le tétraoxyde de bismuth.

Pour	0 gr.5	d'acier, il a fallu	6 cc. 1	de solution d'eau oxygénée
»	1 gr.	»	12	»
»	1 gr.	»	12.1	»
»	1 gr.5	»	18	»
»	1 gr.5	»	18.3	»
»	2	»	24.2	»
»	3.	»	36.3	»

Ces chiffres, très concordants, donnent une moyenne de 12 cc. 1 d'eau oxygénée nécessaire pour la décoloration de l'acide permanganique formé par l'oxydation du manganèse. Le titre de l'eau oxygénée, par rapport au manganèse, est donc de :

$$\frac{0.32}{12.1} = 0.02645$$

Vérification de la méthode. — L'application de la méthode à des produits ne renfermant pas de manganèse en vérifie l'exactitude, en permettant de constater cette absence. L'acier qui a servi de type pour la détermination du titre de l'eau oxygénée a été dissous par l'eau régale chlorhydrique, et le fer a été séparé par l'ammoniaque de l'acétate d'ammoniaque en liqueur acide, pour qu'il n'entraîne pas de manganèse. Une portion du précipité de sesquioxyde de fer a été dissoute dans l'acide azotique de densité 1.20, et la solution, mise en digestion avec du tétraoxyde de bismuth, était parfaitement incolore après filtration.

Ces expériences permettent de conclure que le fer, en l'absence du manganèse, ne donne aucune coloration, et que les corps étrangers existant dans les fers, fontes, et aciers ordinaires n'ont aucune influence sur l'exactitude de la méthode, en donnant à leur solution azotique, oxydée par le tétraoxyde de bismuth, des colorations qui pourraient faire présumer la présence du manganèse quand il n'en existe pas.

Opération proprement dite. — L'opération du dosage du manganèse dans un échantillon s'effectue de la manière suivante : on dissout un poids *p* de la substance manganésifère dans un poids de 25 *p* d'acide azotique pur de densité 1.20, en chauffant à l'ébullition ; la dissolution commence à s'opérer à froid avec un grand dégagement de chaleur et se termine rapidement par le chauffage ; on étend alors cette solution de quelques gouttes d'acide azotique pur et d'eau distillée ; puis on la met en digestion avec un poids 3 *p* de tétraoxyde de bismuth ; l'oydation a lieu aussitôt, et l'acide permanganique formé colore la solution en rouge violacé d'autant plus intense que la liqueur renferme plus de manganèse. Il se forme en même temps un dépôt noirâtre, dû à la réduction du tétraoxyde de bismuth ; on filtre à la trompe à vide sur un tampon d'amiante calciné, et on lave à l'eau distillée ; la liqueur obtenue est décolorée par la solution titrée d'eau oxygénée ; la réaction est très nette.

La filtration est très importante : le filtre ne doit contenir aucune substance réductrice capable de décolorer l'acide permanganique, et, d'autre part, il doit être fait soigneusement,

	Méthode pondérale			Méthode volumétrique				
	Poids de matière essayée	Précipité calciné Mn^3O^4	Teneur p. 100 en Mn	Poids de matière essayée	Titre de l'eau oxygénée	Nombre de cc. employés pour la décoloration	Teneur p. 100 en Mn	
Acier	2 gr.	0 gr. 017	0.612	0 gr. 5	0.02645	11.5	0.608	0.608 moy.
				1		22.8	0.603	
				2		46.5	0.615	
Acier	2	0.009	0.324	1 gr.	0.02645	12	0.317	0.319 moy.
				1.5		18.2	0.321	
Fonte	2	0.049	1.764	0.3	0.01660	31.9	1.765	1.772 moy.
				0.5		53	1.760	
				1		108	1.793	
Acier spécial	0.2	0.033	11.88 (11.85)	0.1	0.01660	71.3	11.83	11.81 moy.
Id.	0.5	0.082	11.81	0.1		71	11.78	
Fer	5	0.007	0.101	1	0.01850	5.8	0.107	0.108 moy.
				1		5.9	0.109	
				2		11.6	0.107	

pour ne laisser passer aucune trace de tétraoxyde de bismuth, qui peut avoir été employé en excès, car, dans ce cas une réoxydation partielle de la liqueur filtrée imparfaitement ferait apparaître à nouveau la teinte de l'acide permanganique, au fur et à mesure de sa décoloration par l'eau oxygénée. Avec cette double précaution, on évite d'obtenir des résultats en défaut ou en excès.

Comparaison de la méthode volumétrique et de la méthode pondérale. · La comparaison des résultats donnés par cette méthode avec ceux obtenus par la méthode pondérale permet de conclure à son exactitude. Ci-contre quelques chiffres obtenus dans les deux cas, avec divers titres de la solution d'eau oxygénée.

Conclusion. — La méthode volumétrique s'applique très facilement et donne des résultats très nets, dans le cas de composés s'attaquant par l'acide azotique seul et ne contenant pas de corps spéciaux donnant eux-mêmes des solutions colorées, tels que le chrome, par exemple.

Toutefois, pour les aciers à faible teneur en chrome (moins de 0. 50 p. 100), on a une liqueur incolore et limpide après décoloration de l'acide permanganique par l'eau oxygénée. Jusqu'à 1 p. 100 de chrome, qui est approximativement la limite pour laquelle les aciers s'attaquent à l'acide azotique seul, on peut encore, avec l'habitude, doser d'une façon satisfaisante le manganèse : il subsiste, après disparition de la teinte rose de l'acide permanganique décoloré par l'eau oxygénée une teinte jaunâtre de chromate, qui, par un excès d'eau oxygénée, passe au vert, par réduction du chromate en sesquioxyde de chrome. En répétant l'expérience et en suivant la décroissance de la teinte rose, on saisit le moment où elle disparaît, quoique la liqueur reste jaune verdâtre, au lieu d'être parfaitement incolore.

Pour les corps à haute teneur en manganèse, les ferros, par exemple, si l'on est obligé, pour avoir une attaque complète de la matière, d'introduire d'autres réactifs que l'acide azotique, il faut, avant tout, pour opérer le dosage, éliminer toute trace de chlore, qui annihilerait la désoxydation de l'acide permanganique par l'eau oxygénée.

Recherche des matières colorantes étrangères dans les conserves de tomates,

Par M. G. Halphen.

I. — *Colorants de la houille.* — Les procédés, qui se trouvent décrits dans quelques ouvrages autorisés ne méritent pas toute

la confiance qu'on a coutume de leur accorder et exposent l'analyste à laisser passer inaperçus des colorants étrangers.

La méthode la plus recommandée consiste à battre la purée de tomate en solution ammoniacale ou acide avec l'alcool amylique, à évaporer l'alcool décanté en présence d'un mouchet de soie et à laver ce mouchet.

J'ai pu constater, sur un grand nombre d'échantillons artificiellement colorés, provenant de différentes fabrications, que ce procédé est tout à fait insuffisant, non seulement parce que le colorant se trouve fixé, pour ainsi dire laqué, sur la matière végétale, mais aussi parce que les différentes parties solides de la purée et du liquide qui les baignent, ne prennent que malaisément contact avec l'alcool.

On arrive à des résultats plus nets en opérant sur un produit privé d'eau par dessiccation, de préférence en présence d'agents de division tels que le sable ou la silice précipités, et j'ai reconnu qu'on obtenait avec une très grande facilité des résultats encore plus précis en substituant à l'alcool amylique l'alcool éthylique et en opérant en solution acide.

La dessiccation s'effectue au bain-marie, en présence d'un volume égal de sable ou de silice.

Après dessiccation, la masse est pulvérisée dans un mortier ou simplement écrasée avec une spatule. On la place dans un petit flacon, de préférence à col large (flacons dits cols droits), et on l'additionne d'une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour qu'elle en soit bien humectée et, que l'acide dépasse un peu la matière solide. On rend homogène avec un agitateur ; on bouche le flacon et on abandonne pendant 10 minutes. Au bout de ce temps, on additionne le mélange d'environ 2 fois son volume d'alcool à 90° ; on rend homogène par agitation et on abandonne au repos. Après 10 minutes de contact,on jette sur un filtre à plis et on recueille le liquide filtré dans une fiole conique de 250 à 300 cc. ; on y ajoute environ 10 fois son volume d'eau et un mouchet formé de quatre ou cinq brins de soie décreusée, de peu de longueur ; puis on porte à l'ébullition, qu'on prolonge au moins un quart d'heure. On peut examiner de temps à autre la floche ; elle prend assez rapidement le colorant de la houille — quand il existe — : elle présente alors une coloration rouge, jaune brunâtre, rougeâtre ou rouge brun, qu'un simple lavage au savon, suivi d'un rinçage à l'eau, ramène au rouge, au rose ou à la teinte saumon. En l'absence de colorant de la houille, il n'y a aucune coloration rouge ; la floche est à peine jaunâtre ou légèrement brune, sans trace de rouge ou de rose.

II. — *Cochenille.* — La cochenille est toujours employée à l'état de laque, et souvent ces laques ne sont pas attaquées par l'acide acétique, de sorte que, dans la plupart des cas, on peut les rechercher dans le résidu resté sur le filtre dans l'opération précédente et cela par le moyen qui va être décrit.

Mais, pour avoir une application plus générale, il est préférable d'employer une nouvelle dose de purée de tomate, desséchée comme précédemment au bain-marie après addition de silice.

Le résidu sec est humecté d'acide chlorhydrique pur à 20-21° Baumé — tel que le livrent les négociants en produits chimiques — et il est bien mélangé avec lui, en triturant avec une spatule ; après 10 minutes d'action, on ajoute à la pâte 2 fois son volume d'alcool à 90° ; on agite ; on abandonne pendant 10 minutes et on filtre.

Au liquide filtré on ajoute au moins 10 fois son volume d'eau ; on le passe dans une boule à décantation où l'on agite avec quelques cc. d'alcool amylique, employé en quantité telle qu'il y en ait au moins 5 cc. qui se séparent du liquide. On soutire la couche aqueuse inférieure aussi complètement que possible ; l'alcool restant dans l'entonnoir renferme l'acide carminique, mêlé à une partie de la matière colorante de la tomate, et cet acide peut être souvent caractérisé directement par sa combinaison avec l'urane. Les résultats sont beaucoup plus nets quand on sépare l'acide carminique du colorant de la tomate, et j'ai reconnu que cette séparation peut être faite aisément de la façon suivante :

On ajoute à l'alcool amylique restant dans l'entonnoir environ 1 fois à 1 fois et demie son volume de sulfure de carbone (ce qui détermine un trouble), puis 4 à 5 fois son volume d'eau et on remue par agitation circulaire. Après repos, on soutire la couche inférieure, mélange d'alcool amylique et de sulfure de carbone, et l'on jette la couche aqueuse sur un petit filtre préalablement mouillé. Dans le cas où il y a une laque de cochenille, le liquide filtré est nettement rosé avec plus ou moins de jaune ; on agite avec 2 ou 3 cc. d'alcool amylique, qui prend le colorant en se teintant en jaune rouge. On décante la couche aqueuse *incolore ;* on reçoit l'alcool amylique dans un tube à essais, et on l'additionne d'une goutte de solution aqueuse concentrée d'acétate d'urane neutre. Par agitation, il se développe une coloration verte caractéristique.

Sur le dosage des sucres réducteurs par pesée du bioxyde de cuivre,

Par M. H. Pellet.

Les *Annales de chimie analytique* du 15 avril 1900 contiennent une note concernant le procédé de M. F. Bolm pour la pesée directe du bioxyde de cuivre résultant de l'oxydation de l'oxydule rouge de cuivre obtenu par l'action des réducteurs sur les liqueurs cuivriques.

Nous ferons remarquer que nous avons indiqué ce procédé depuis plusieurs années et que nous l'avons signalé dans l'*Agenda des fabricants de sucre et du distillateur* de 1890-91 (H. Pellet et L. Biard), dans diverses publications antérieures et dans divers mémoires qu'a publiés le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies*, à propos du dosage des réducteurs dans la mélasse de cannes.

C'est le procédé ordinaire que nous suivons lorsqu'il s'agit de doser les réducteurs dans les liqueurs plus ou moins impures et colorées et pour lesquelles il est difficile ou impossible d'opérer par décoloration directe.

Seulement au lieu de nous servir des tubes ordinaires de Sohxlet à amiante, pour recevoir l'oxydule de cuivre, nous préférons employer le simple filtre en papier, genre des filtres dits Suédois ou Schleicher et Schüll, et calciner directement au mouffle le filtre après un lavage suffisant.

Nous avons indiqué également qu'il était inutile de traiter l'oxydule de cuivre par l'acide nitrique et que la simple calcination à l'air suffisait pour obtenir exactement la transformation complète en oxyde noir, même en présence du filtre, et ce, pour de petites quantités aussi bien que pour de fortes proportions de précipité.

Nous avons, en outre, indiqué une précaution à prendre, consistant à faire quelques essais préalables pour déterminer le poids de matière minérale retenue par les filtres en usage. Cette quantité varie de 2 à 5 milligr., suivant le diamètre des filtres.

Il y a une autre précaution à prendre pour l'oxydation de l'oxydule de cuivre : c'est d'opérer la calcination dans un mouffle quelconque (Cotton, Courtonne, etc.), de préférence à la calcination directe sur un bec de gaz.

Voici pourquoi : le platine porté au rouge absorbe facilement de l'hydrogène ; de plus, certaines parties de la flamme entourant la capsule sont réductrices et peuvent réagir sur l'oxyde déjà transformé en oxyde noir, et le poids peut être trop faible de quelques milligrammes.

En faisant usage des moufles ordinaires utilisés dans les laboratoires de sucrerie pour le dosage des cendres, on a une oxydation complète et rapide du protoxyde de cuivre.

Pour une série de dosages avec les filtres spéciaux, on est plus certain de recueillir complètement l'oxydule de cuivre, et l'opération n'exige pas de matériel spécial.

D'après nous, le point le plus important, pour le dosage des réducteurs, n'est pas la pesée directe de l'oxydule de cuivre (Chapelle), ni la pesée du cuivre après réduction par l'hydrogène, ni la pesée du peroxyde de cuivre, ces différentes méthodes donnant les mêmes résultats quand elles sont bien employées. Il suffit de faire usage de celle qui paraît la plus simple.

Pour nous, l'exactitude du dosage réside dans le coefficient à appliquer pour passer de la matière pesée au poids du réducteur.

Bien des tables ont été déjà données à ce sujet ; elles sont variables.

Cela tient à ce que, dans les différents procédés proposés, on opère différemment : ainsi, les uns chauffent le mélange au bain-marie pendant un temps plus ou moins long ; d'autres font réagir à l'ébullition directe ; d'autres ajoutent des sels au bain-marie pour augmenter la température.

La liqueur cuprique elle-même est sujette à des variations sensibles avec plus ou moins d'alcalis (1).

Si à cela nous ajoutons la présence ou non du saccharose, nous avons l'explication des écarts observés.

En présence de cette situation, nous avons cherché une méthode, sinon exempte de défauts, du moins donnant des résultats tels que la présence d'un excès de sucre cristallisable ne gêne pas.

A l'inverse de quelques auteurs, nous avons réduit à la fois le temps de chauffage et la température, pour éviter l'action du saccharose, tout en maintenant le pouvoir réducteur complet du sucre inverti ou de ses constituants vis-à-vis des liqueurs cuivriques.

Nous nous occupons actuellement de régulariser l'application de ce principe, et nous espérons pouvoir donner prochainement la description complète de notre méthode, spécialement applicable au dosage du sucre inverti ou de ses constituants en présence ou en l'absence du saccharose.

(1) En comprenant les liqueurs carbonatées, nous connaissons plus de quarante formules pour la préparation de solutions cupriques.

Nouvelle réaction microchimique du palladium

Par MM. M.-E. Pozzi-Escot et H.-C. Couquet.

Nous appliquons depuis plusieurs mois à nos recherches sur les métaux rares une nouvelle réaction microchimique du palladium qui est appelée, croyons-nous, à rendre de précieux services aux chimistes et pétrographes.

Dans l'ouvrage que l'un de nous vient de publier dans l'*Encyclopédie Léauté*, sont exposés les réactions microchimiques jusqu'ici en usage pour la recherche microchimique du palladium.

Ce sont :

1° La formation d'*iodure palladeux* PdI^2 et d'*iodure de palladammonium* $PdI^2, 2AzH^3$;

2° Sa précipitation par le *sulfate thalleux* et le *sulfocyanure d'ammonium ;*

3° La formation de *chloro-palladite thalleux ;*

4° La formation de *cyanure de palladammonium* $PdCy^2, 2AzH^3$;

5° La formation de *chlorure de palladammonium.*

Depuis, nous avons indiqué d'autres réactions [voir notre *Bull. Technique*], mais aucune des réactions actuellement connues ne permettait un degré de certitude absolue en présence de solutions très étendues. Il n'en est pas de même de celle qui fait l'objet de la présente note et que nous avons dernièrement présentée à l'Académie des Sciences.

Si l'on additionne, en suivant les indications données dans ce Recueil par l'un de nous au sujet de la technique microchimique, une solution de chlorure de palladium, d'azotite de potassium, et, immédiatement après, d'un excès d'un alcali caustique (potasse, ammoniaque, soude), il se forme de très beaux cristaux rhomboïdaux, dérivés du système orthorhombique, très volumineux, plus ou moins teintés de jaune et extrêmement abondants, qui constituent un azotite double de palladium et de potassium.

Il faut éviter toute élévation de température, qui provoque une décomposition de la molécule de ce corps.

La sensibilité de cette réaction est extrême ; elle est, en outre, d'une certitude absolue.

Dosage optique des sucres dans les vins.

Par M. X. Rocques.

Le dosage des divers sucres qu'on rencontre dans les vins peut présenter, dans certains cas, un grand intérêt. C'est ainsi que, pour la caractérisation de manipulations tolérées ou fraudu-

leuses, telles que le sucrage ou le glucosage, il est utile de déterminer la nature des sucres qui existent dans un vin. Il est intéressant aussi, dans l'étude des vins de liqueur, d'effectuer le dosage des divers sucres ; la connaissance des proportions absolues et relatives de ceux-ci peut fournir de précieuses indications sur le mode de vinification de ces vins et sur les manipulations dont ils ont été l'objet.

C'est à ce dernier point de vue que je me suis plus particulièrement placé ici, car j'ai eu l'occasion d'étudier, depuis assez longtemps déjà, un grand nombre de vins de liqueur d'origine diverse.

Dans la majorité des cas, quand il s'agit de vins de bonne qualité, on ne rencontre pas de saccharose, tout au moins n'en trouve-t-on pas en quantité appréciable. Les nombres obtenus par le dosage à la liqueur cupropotassique, avant et après l'inversion, sont sensiblement identiques. Le champ des recherches est donc très restreint ; il suffit de doser le glucose et le lévulose.

Rien ne paraît plus simple que d'effectuer ces dosages ; connaissant le poids total des deux sucres par un titrage à la liqueur cupropotassique, et connaissant le pouvoir rotatoire de la liqueur, on établit deux équations à deux inconnues, dont la solution fournit les proportions de glucose et de lévulose.

Mais le problème, si simple à résoudre, en apparence, l'est un peu moins, en réalité, si l'on considère toutes les causes de variations que subit le pouvoir rotatoire de ces solutions sucrées. Le pouvoir rotatoire se modifie, en effet, suivant les conditions de température et de concentration, suivant la nature et la quantité des substances employées pour clarifier les vins et suivant la richesse alcoolique de ceux-ci.

L'influence de la température et de la concentration est très connue, et on fait toujours intervenir ces deux facteurs dans le calcul des pouvoirs rotatoires. Pour les dosages effectués dans les vins, on peut souvent négliger l'influence de la concentration. On néglige aussi l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du glucose, influence qui est très minime ; mais on ne saurait, sans risquer de commettre des erreurs grossières, négliger l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du lévulose.

Tous ces faits sont très connus ; ceux qui le sont moins sont relatifs à l'influence du sous-acétate de plomb, employé couramment pour déféquer les vins soumis à l'examen optique, et à l'influence de la richesse alcoolique des vins.

Ce sont ces deux points sur lesquels je désire appeler l'attention des lecteurs des *Annales de chimie analytique*.

Influence du sous-acétate de plomb sur le pouvoir rotatoire des sucres. — Plusieurs auteurs ont déjà signalé l'influence perturbatrice que le sous-acétate de plomb exerce sur le dosage optique des sucres. Swoboda, en Allemagne, et Pellet, en France, ont notamment publié des travaux très documentés et très complets sur cette question.

Le Dr Hanno Swoboda a étudié (1) l'influence du sous-acétate de plomb basique sur les sucres suivants : saccharose, maltose, lévulose, glucose, raffinose, lactose et galactose.

Le sous-acétate de plomb sur lequel il a opéré renfermait par litre :

Acide acétique	90.90
Oxyde de plomb à l'état d'acétate neutre.	198.70
— — d'oxyde . . .	82.70

Les observations ont été faites à 20 degrés et en opérant sur des solutions à 10 p. 100 de sucres.

Le sous-acétate de plomb n'influence que très légèrement les solutions de saccharose. Il influence légèrement les solutions de glucose, en augmentant dans une très faible proportion leur déviation. Enfin, il influence beaucoup les solutions de lévulose, comme le montrent les chiffres suivants :

Sous-acétate de plomb dans 100 cc.	Pouvoir rotatoire en degrés polarimétriques.
—	—
5 cc.	89.0
10	86.0
20	81.6
10	70.9
60	59.2

M. Pellet, dans un travail très étendu sur l'influence du sous-acétate de plomb et de l'acétate neutre de plomb sur la polarisation des divers sucres (2), a montré que, lorsque le lévulose est en solution étendue et qu'on lui ajoute un grand excès de sous-acétate de plomb, la déviation polarimétrique peut changer de signe et passer à droite. L'addition d'acide acétique, faite en quantité suffisante pour rendre la liqueur acide, ramène le pouvoir rotatoire à son point normal.

M. Pellet a également montré, dans le même travail, qu'en présence de certains sels, des chlorures alcalins, par exemple, il

(1) *Zeits. des Vereins f. die Rübenzucker Ind., février* 1896, 107 à 135.
(2) *Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucr. et de dist., juillet* 1896, 28.

peut se précipiter une partie du lévulose sous forme de lévulosate de plomb. D'autres auteurs avaient, antérieurement à Swoboda et à Pellet, fait des constatations analogues. En 1871, Gill a dit que le pouvoir rotatoire du lévulose devenait dextrogyre par l'addition de sous-acétate de plomb.

Winter (1) a montré que le précipité qui se produit, lorqu'on traite le lévulose par l'acétate de plomb ammoniacal, a pour formule $C^6H^{12}O^6$ $2PbO + 2H^2O$; ce lévulosate de plomb est soluble dans la potasse, et ses solutions sont destrogyres.

Bittmann (2) a trouvé qu'une solution de sucre interverti déviant de — 2°3 a pris une déviation de + 7°5 en présence d'un excès de sous-acétate de plomb.

Le sous-acétate de plomb n'exerce pas d'influence sensible sur le pouvoir rotatoire du saccharose ; il n'en a qu'une très faible sur le pouvoir rotatoire du glucose, mais il en a, comme on le voit, une considérable sur le pouvoir rotatoire du lévulose.

Voici deux expériences qui montrent cette influence. La première est faite avec une solution de lévulose pur :

On prend : Solution aqueuse de lévulose.	50 cc.	50 cc
Sous-acétate de plomb. . .	0	20
Eau.	50	30
	100 cc.	100 cc.
Le pouvoir rotatoire, à la température de 21 degrés, sur une longueur de 20 centimètres, est de :	— 12°46′	— 10°40″
On ajoute à la liqueur 10 p. 100 de son volume d'acide acétique, et on examine à nouveau au tube de 22 centimètres (t = 21 degrés) ; on trouve :	— 12°46′	— 12°46.

Donc le pouvoir rotatoire a été notablement abaissé par suite de l'addition de sous-acétate de plomb, mais il est redevenu normal quand on a rendu la liqueur acide. C'est ce qu'avait observé M. Pellet.

L'expérience suivante, faite sur de la mistelle blanche, montre bien les conditions dans lesquelles le sous-acétate de plomb agit. Cette mistelle a été privée d'alcool par concentration au bain-marie, puis ramenée à son volume primitif.

Son pouvoir rotatoire a, d'abord, été pris sans addition de sel de

(1) *Zeits. des Vereins f. die Rübenzucker-Ind.*, 1888, 780.
(2) *Zeits. des Vereins f. die Rübenzucker Ind.*, xxx, 875.

plomb ; 75 cc. de mistelle, additionnés de 25 cc. d'eau, déviaient de — 5°48′ (t = 20 degrés ; tube de 20 centimètres).

	A	B
On prend : Mistelle	75 cc.	75 cc.
Sous-acétate de plomb .	4	25
Eau	21	0
	100 cc.	100 cc.
Pouvoir rotatoire (t = 20 degrés, tube de 20 centimètres)	— 5°54′	— 4°40′
On ajoute 10 parties d'acide acétique à 100 parties de liquide polarisé et on examine à nouveau (tube de 22 centimètres ; t = 20 degrés) .	— 5°54′	— 5°54′

Le liquide provenant du traitement par le sous-acétate de plomb était acide en A et alcalin en B.

Donc le sous-acétate de plomb n'influence le pouvoir rotatoire du lévulose qu'autant que la solution devient alcaline. Tant que celle-ci reste acide, le pouvoir rotatoire est normal.

M. Pellet, comme conclusion de ses recherches, a proposé d'abandonner l'emploi du sous-acétate de plomb. Il remplace ce réactif par une solution d'acétate neutre de plomb à 30 p. 100, dont on sature exactement l'alcalinité par de l'acide acétique dilué. Il conseille de neutraliser exactement le vin avant de lui ajouter l'acétate de plomb.

D'après ce que nous avons dit précédemment, il nous semble qu'on peut adopter un mode opératoire plus simple et conserver l'emploi du sous-acétate de plomb, qui est un réactif commode et efficace. Il suffit de n'ajouter qu'une quantité de réactif assez faible, telle que la liqueur conserve une réaction acide.

C'est ainsi que, pour l'analyse optique des vins de liqueur, qui sont, en général, des vins peu colorés (vins blancs ou rancios), une addition de 5 à 7 cc. de sous-acétate de plomb pour 100 cc. de vin suffit pour donner un liquide facilement polarisable. Voici les avantages d'une faible addition de sous-acétate : 1° le liquide filtre rapidement et il est limpide ; 2° la solution filtrée ne renferme pas d'excès de sous-acétate : il n'y a donc pas besoin d'éliminer l'excès de ce réactif ; 3° la solution reste acide et, par conséquent, le pouvoir rotatoire du lévulose n'est pas modifié.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique de l'acide borique. — M. A. STOCK (*Comptes rendus* du 19 février 1900, p. 516). — L'auteur a employé la méthode de M. Jones pour l'analyse d'un certain nombre de borures; ce procédé consiste à neutraliser, dans la solution acide de l'acide borique, les acides minéraux par un mélange d'iodure et d'iodate de potassium qui ne réagit pas sur l'acide borique, et à titrer celui-ci par la soude en ajoutant une petite quantité de mannite. Après avoir recherché les causes des résultats peu satisfaisants qu'il avait obtenus, l'auteur a modifié ce dosage de la façon suivante :

D'abord, il est absolument nécessaire d'éviter l'influence de l'acide carbonique, en n'employant que des réactifs dont on a chassé celui-ci par ébullition et dont on a précipité les carbonates par addition préalable de chlorure de baryum.

On fait bouillir, dans le même but, pendant un quart d'heure, au refrigérant ascendant, la solution acidulée dans laquelle on se propose de doser l'acide borique. Dans ces conditions, le virage se fait avec une grande netteté, et les chiffres obtenus sont exacts, même quand le volume du liquide est supérieur à 50 cc., volume qu'on ne devrait pas dépasser d'après M. Jones.

Il est inutile d'ajouter de l'amidon au mélange d'iodure et d'iodate potassique, car l'excès d'hyposulfite de soude qu'on emploie pour la décoloration de l'iode mis en liberté n'est pas nuisible. En opérant ainsi, la sensibilité du procédé de M. Jones est comparable à celle du titrage d'un acide minéral par la soude et la phtaléine.

Si les métaux alcalins et les terres alcalines n'influencent pas le titrage de l'acide borique dans ces conditions, il n'en est pas de même des métaux précipités par la soude. Il n'est cependant pas nécessaire de séparer ces métaux de la solution borique; le mélange de l'iodure et de l'iodate de potassium précipite quantitativement les solutions de l'aluminium et du fer, par exemple, quand on opère à chaud. Dans ce cas, après avoir ajouté le mélange iodique, on décolore par un excès suffisant d'hyposulfite; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, et l'on titre après refroidissement du liquide, sans tenir compte des hydrates précipités. L'opération est un peu plus longue et il faut attendre le dépôt du précipité pour apprécier le virage du liquide; mais il est impossible de filtrer l'alumine et l'oxyde de fer, parce qu'ils renferment souvent des quantités variables de borates qui sont facilement décomposés par la soude.

Le vert de méthyle ammoniacal comme réactif microchimique. — M. LUTZ (*Bull. des sciences pharmacologiques* de février 1900). — On sait que, dans les observations microchimiques, les colorations produites par certaines substances, la fuchsine ammoniacale entre autres, apparaissent avec très peu d'intensité et de netteté à la lumière artificielle. M. Lutz a eu l'idée de rechercher un réactif présentant la même électivité que la fuchsine ammoniacale et susceptible de conserver sa teinte normale à la lumière d'une lampe, et il s'est adressé au vert de méthyle ammoniacal, qui remplit les conditions désirables.

Pour préparer ce réactif, on prend du vert de méthyle, qu'on dissout jusqu'à saturation dans l'alcool à 90° ; puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à décoloration ; il se produit un précipité blanchâtre ; on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique, en agitant sans cesse, et cela, jusqu'à ce que le précipité soit entièrement redissous ; à ce moment, l'addition d'une faible quantité d'acide suffirait pour faire réapparaître la couleur verte du réactif. La liqueur obtenue présente une couleur lie de vin pâle ; pour l'employer, il suffit d'y faire macérer les coupes, en ayant soin de couvrir le vase qui les renferme ; au bout de quelques instants, on les porte dans l'eau acidulée par l'acide acétique ; on ne tarde pas à voir apparaître la coloration verte, qui se localise sur les mêmes éléments que la fuchsine, mais la coloration est faible ; elle devient plus intense si l'on chauffe très légèrement les coupes.

Compte rendu du Congrès tenu à Copenhague, en 1899, par l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux (*Suite*) (1). *Extraits au bisulfite de soude.* — M. Kathreiner, chimiste de la tannerie Doerr et Reinhart, à Worms, dit qu'on emploie, depuis quelque temps, en tannerie, des extraits tanniques qui renferment des notables quantités de bisulfite de soude, qui est employé comme agent décolorant et antiseptique et pour redissoudre des tannins précipités au cours de l'épuration des jus. M. Kathreiner a constaté qu'il ne se forme pas de combinaison particulière entre le tannin et l'acide sulfureux, comme on le supposait, et que, par l'action de la poudre de peau sur les extraits sulfités, on peut séparer les matières tannantes et retrouver en dissolution tout le bisulfite de soude.

Pour doser l'acide sulfureux libre et combiné dans les extraits sulfités, M. Kathreiner a recours à l'agitation avec du noir animal préalablement lavé à l'eau distillée et desséché dans un courant d'hydrogène ; le noir animal ainsi préparé retient les matières

(1) Voir *Annales de Chimie analytique, 1900,* p. 57, 95 et 148.

tannantes et les matières colorantes, tandis que le bisulfite passe dans la solution, où il est facile de doser l'acide sulfureux, par la méthode classique, au moyen d'une solution d'iode titrée.

M Kathreiner insiste sur la nécessité d'employer, pour cette opération, du noir animal d'où l'oxygène a été soigneusement exclu, parce que le noir animal ordinaire a la propriété de déterminer très rapidement la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Dosage de l'acide sulfurique libre dans les cuirs ; présence des sulfates et des chlorures. — M. le Dr G. Parker, directeur du *Herold Institute* de Londres, dit qu'il a été chargé par le gouvernement anglais d'étudier cette question, mais qu'il n'a pas trouvé de methode satisfaisante.

M. Jean décrit la méthode qu'il emploie dans son laboratoire, pour le dosage des acides minéraux libres dans le cuir.

Le cuir, réduit en poudre fine au moyen d'une râpe à bois, est desséché dans le vide sur SO^4H^2 ; 10 gr. de cette poudre sont ensuite épuisés dans un extracteur Damoiseau, au moyen de l'alcool absolu ; l'épuisement se fait au bain-marie; on continue l'extraction pendant une heure après que l'alcool coule incolore.

L'extrait alcoolique est alors examiné qualitativement ; on l'essaye au papier rouge Congo, au papier violet de méthyle, et, si l'on observe un virage indiquant une acidité minérale, on recherche SO^4H^2 par le chlorure de baryum, et les chlorures par le nitrate d'argent. Si l'on trouve en même temps SO^4H^2 et des chlorures, on peut admettre la présence de SO^4H^2 et HCl libres, ce dernier acide pouvant résulter de l'action de SO^4H^2 sur les chlorures ou provenir d'HCl ajouté dans les jus ; dans ce cas, il s'agit de déterminer une acidité mixte. Si, au contraire, on ne trouve que SO^4H^2, on rentre dans le cas du procédé indiqué par M. Balland, et il suffit de doser dans la solution alcoolique SO^4H^2 à l'état de sulfate de baryte.

Si les essais qualitatifs ont indiqué une acidité mixte, on poursuit l'essai de la matière suivante : la solution alcoolique est transvasée dans un becherglass, additionnée d'eau distillée, puis de quelques pincées de carbonate de magnésie pur précipité ; on chauffe pour chasser l'alcool, puis on porte à l'ébullition, en agitant la solution, pour tenir le carbonate de magnésie en suspension.

Dans ces conditions, les acides libres solubles dans l'alcool forment des sels de magnésie, et la solution devient neutre ; on filtre pour séparer l'excès de carbonate de magnésie, on évapore à siccité dans une capsule de platine et on calcine le résidu au rouge naissant, de façon à transformer les sels organiques magnésiens en carbonate de magnésie. Le résidu de la calcination est repris par l'eau distillée chaude et on filtre ; on a alors en dissolution, à l'état de sulfate et de chlorure de magnésium, SO^4H^2 et HCl

qui étaient à l'état libre dans le cuir analysé. Dans cette solution, on dose la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et la magnésie trouvée, calculée en acide normal décime, représente l'*acidité minérale mixte* de l'échantillon.

M. Procter dit qu'en employant l'alcool absolu il n'a pu enlever la totalité de SO^4H^2 ajouté dans un cuir.

M. Jean répond que cela peut provenir de la présence de chaux ou de chlorure dans le cuir essayé.

Fabrication des confits artificiels. — M. Kathreiner lit un mémoire de MM. Wood et Becker, qui sont parvenus à isoler les micro-organismes qui se développent dans les confits préparés à la crotte de chien et à les cultiver dans des milieux appropriés. Ces cultures pures et concentrées sont absorbées soit par des matières amylacées, soit par du keiselgurth (silice en poudre), de sorte que leur expédition peut être faite sous un petit volume et qu'il est possible de conserver ces cultures en magasin jusqu'au moment de l'emploi ; il suffit alors de les délayer dans l'eau à 35 degrés pour obtenir des bains ayant les propriétés du confit de crottes de chien. Ces confits artificiels permettront donc de supprimer une préparation répugnante.

M. Paessler dit qu'il serait intéressant de chercher à résoudre la même question en ce qui concerne les confits acides (confits de son).

(A suivre). FERDINAND JEAN.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'arsenic dans le vert de Paris. — M. T. SMITH (*Journal of the Amer. Chem. Soc.*, 1899, p. 769). — 2 gr. de substance sont traités par 100 cc. d'eau additionnée de 2 gr. de soude caustique ; on fait bouillir pendant quelques minutes ; la solution est étendue à 250 cc. ; on laisse refroidir, puis on filtre. 50 cc. de la solution filtrée sont concentrés à 25 cc. ; on refroidit vers 80 degrés et on ajoute 25 cc. d'HCl concentré et 3 gr. d'iodure de potassium. On laisse reposer pendant une dizaine de minutes, et le précipité formé est dissous par une addition d'eau (1) ; on ajoute alors de l'hyposulfite de soude en solution très étendue, jusqu'à ce que la coloration rouge brunâtre ait disparu. On neutralise avec du carbonate de soude, puis avec du bicarbonate, dont on ajoute un excès ; on titre alors avec l'iode N/10, en employant l'empois d'amidon comme indicateur.

(1) En présence de l'iodure de potassium en solution acide, l'acide arsénique est réduit en acide arsénieux, avec élimination de 2 molécules d'iode, qui donne une coloration rougeâtre à la liqueur.

Pour faciliter les calculs, on peut employer une solution titrée d'iode dont chaque cc. équivaut à 0 gr. 005 d'acide arsénieux et, dans ce cas, le nombre de cc. employés dans le titrage, multipliés par le facteur 1,25, donne directement la proportion centésimale d'acide arsénieux contenue dans l'échantillon. H C.

Recherche des sulfates en présence des hyposulfites. — M. L. DOBBIN (*Pharmaceutical Journal*, février 1900, p. 182). — On sait que la détermination de SO^4H^2, par précipitation et pesée à l'état de sulfate de baryte, ne donne pas des résultats exacts quand on se trouve en présence d'une quantité considérable de certains sels. Les nitrates, en particulier, gênent ce dosage, et c'est pour cette raison qu'on emploie HCl de préférence à AzO^3H pour aciduler la solution à précipiter.

L'auteur étudie l'action des hyposulfites sur la précipitation du sulfate de baryte.

Pour rechercher les sulfates et les sulfites en présence des hyposulfites, on précipite par le chlorure de baryum la solution neutre et suffisamment étendue de ceux-ci ; le précipité formé contient le sulfate et le sulfite, et l'hyposulfite reste en solution. Cette méthode, qui est exacte dans certains cas, laisse à désirer lorsque la proportion de sulfate est faible par rapport à celle de l'hyposulfite et, dans ce cas, le chlorure de baryum ne précipite pas complètement le sulfate, même après un temps assez considérable.

La solubilité du sulfate de baryte dans AzO^3H est aussi augmentée par la présence de l'hyposulfite.

On conçoit donc que la recherche de petites quantités de sulfate, en présence de beaucoup d'hyposulfite, présente de sérieuses difficultés. La méthode que l'on doit employer est celle de Salzer ou celle de Grossman. La première consiste à transformer l'hyposulfite en tétrathionate, par l'addition d'un excès de solution d'iode dans l'iodure de potassium (lequel doit être parfaitement exempt de SO^4H^2) et à précipiter ensuite par le chlorure de baryum. La seconde paraît être plus pratique ; la solution est placée dans une fiole ; on chasse l'air par un courant de CO^2, puis on chauffe le liquide. On ajoute un excès d'HCl et on concentre de façon à réduire au quart du volume initial, le courant de CO^2 fonctionnant continuellement. L'acide sulfureux dégagé est entraîné par celui-ci et par la vapeur d'eau.

Le liquide restant dans la fiole est filtré pour éliminer le soufre et on peut doser SO^4H^2 dans le filtratum. H. C.

Dosage volumétrique de la magnésie. — M. R. K. MEADE (*Journal of American Chem. Soc.*, 1899, p. 746). — La solution, additionnée d'un très grand excès de chlorure d'ammonium ou d'oxalate d'ammonium, est fortement agitée pendant 10

minutes, dans une fiole, avec le tiers de son volume d'ammoniaque concentrée et 50 cc. d'une solution d'arséniate de soude. Le précipité est lavé avec de l'ammoniaque diluée à 1/3, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de l'arsenic.

Le précipité est dissous dans 75 à 100 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau. La solution est ensuite additionnée de 3 à 5 gr. d'iodure de potassium exempt d'iodate, et on titre avec une solution d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce que la solution, fortement colorée au début, ne possède plus qu'une légère coloration jaune paille ; on ajoute alors de l'empois d'amidon et on continue le titrage, jusqu'à ce que la coloration de l'iodure d'amidon ait entièrement disparu.

On peut aussi ajouter à la solution un volume connu et en excès d'hyposulfite et déterminer ensuite cet excès avec la solution d'iode.

Le précipité brunâtre formé, lorsqu'on ajoute l'iodure de potassium à la solution acide d'arséniate ammoniaco-magnésien, se redissout en présence de l'hyposulfite. H. C.

Dosage électrolytique du zinc en présence du manganèse. — M. RIEDERER (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1899 p. 789). — Le zinc doit être à l'état de sulfate, et la liqueur ne doit pas contenir de nitrates ni de chlorures. Le courant doit être de 3 volts 5 et 0,20-0,26 ampères par 100 centimètres carrés de surface de la cathode, qui peut être en platine recouvert d'un dépôt d'argent. Une agitation continue et une température inférieure à 26 degrés donnent un dépôt adhérent et uniforme.

Des quantités variables de zinc et de manganèse ont été soumis à l'électrolyse et ont donné un dépôt de zinc exempt de manganèse ; l'opération est terminée au bout de 5 heures et demie, avec une cathode de 150 centimètres carrés distante de 10 à 15 millimètres de l'anode. G. S.

Colorations de l'acier, correspondant à différents degrés de température. — M. TAYLOR (*Amer. Soc. of. Mech. Engineers*, décembre 1899). — L'auteur a cherché à déterminer aussi exactement que possible les diverses températures correspondant aux colorations bien connues et désignées sous le nom de rouge sombre, rouge cerise, etc..

Pour arriver à ce résultat, il s'est servi du pyromètre Le Châtelier. Après un grand nombre d'essais exécutés par différents observateurs, avec des intensités lumineuses variables, l'échelle suivante des diverses colorations a été dressée :

Rouge sang, sombre, rouge noir	550 degrés
Rouge sombre, rouge sang	583 —
Rouge cerise foncé	653 —

Rouge cerise moyen...................	694 —
Rouge cerise........................	764 —
Rouge cerise clair, rouge clair (scaling heat)........................	861 —
Saumon, orange....................	916 —
Saumon clair, orange clair...........	958 —
Jaune...........................	1.014 —
Jaune clair.......................	1.097 —
Blanc...........................	1.222 —

P. T.

Dosage de l'humidité dans les houilles. — M. E. VAN DER BELLEN (*Protok des St-Pétersb. polytechn. Vereins*, 1899, p. 50). — Par exposition à l'air, les houilles sont susceptibles de fixer de l'oxygène à la température ordinaire, et davantage à 100 degrés.

En effectuant le dosage de l'humidité sur un même échantillon de combustible, par des procédés différents, l'auteur a obtenu p. 100 :

1° Par exposition pendant 7 jours dans un exsiccateur contenant SO^4H^2. . .	6,85 à 6,95
2° Au bain-marie à 97 degrés pendant 4 heures	6,48 à 6,35
3° A l'étuve à 110 degrés pendant 24 h.	4,54 à 4,56
4° Par pesée directe (abpsortion dans un tube à chlorure de calcium). . .	7,31 à 7,42

Ce dernier résultat est évidemment le seul exact, mais il présente malheureusement l'inconvénient d'exiger un appareil un peu encombrant. G. S.

Nouvelle méthode de dosage de la morphine dans l'opium (*Chem. Zeit.*, 1899, p. 210). — Cette méthode repose sur le principe suivant : tous les alcaloïdes contenus dans l'opium sont séparés par broyage avec un liquide ammoniacal ; après une macération suffisante et après avoir enlevé le liquide, la narcotine, la codéine, la thébaïne, la papavérine et les autres bases de l'opium, qui sont solubles dans le benzol, sont complètement séparées de la morphine. Celle-ci est alors extraite au moyen d'un mélange de chloroforme et d'alcool ; puis on évapore, et on reprend par un excès d'acide N/20 ; on titre ensuite l'excès d'acide au moyen de la potasse N/20.

Voici la marche à suivre :

3 gr. d'opium sont triturés dans un verre à large ouverture avec quelques cc. d'un mélange de 5 volumes d'ammoniaque concentrée, 5 volumes d'alcool, 10 volumes de chloroforme et 20 volumes d'éther. Puis, on y ajoute encore quelques cc. de ce mélange, de telle sorte que l'opium soit bien couvert ; on bouche

le verre et on laisse reposer. Après cinq à six heures, on mélange la bouillie épaisse avec 10 à 20 gr. de chlorure de sodium, et on place le verre dans un fort courant d'air, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide soit évaporé ; on laisse passer la nuit dans un exsiccateur ; le cas échéant, on écrase avec précaution les grumeaux et on met la poudre sèche dans un percolateur, tandis qu'on frotte le verre plusieurs fois avec du chlorure de sodium en poudre ; on épuise très lentement avec du benzol, jusqu'à ce que 2 ou 3 gouttes du réactif de Wagner ne produisent plus aucun trouble dans le résidu faiblement acidifié de 10 gouttes du percolatum desquelles le benzol a été évaporé ; après que toutes les bases de l'opium, sauf la morphine, ont été séparées, on percole lentement avec un mélange de 5 volumes de chloroforme et 1 volume d'alcool absolu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'aucun alcaloïde (comme précédemment) dans le percolat distillé. La capsule est maintenue assez longtemps dans un fort courant d'air, pour que tout le liquide soit évaporé. Le résidu est trituré avec 50 cc. de SO^4H^2 N/20 et mis dans un vase jaugé ; on rince avec de l'eau et on complète 90 cc.. On filtre dans un vase de Bohême 75 cc., qui correspondent à 2 gr. 50 d'opium ; on ajoute 35 cc. de potasse N/20 et on titre l'excès de cette dernière avec l'acide N/20, en employant le papier de méthylorange neutre comme indicateur. Le nombre de cc. d'acide N/20 employés pour 2 gr. 50 d'opium, multiplié par $0,568 \times \frac{100}{2.5}$, donne la teneur en morphine. C. F.

Dosage de la morphine dans l'opium. — MM. C. BERGONZI et G. BISCARO (*Annuario Soc. chim. Milan*, 1899, p. 235). — Pour connaître le véritable titre en morphine d'un opium, la meilleure méthode est, jusqu'à ce jour du moins, celle de Teschemacher et Smith, quoique la filtration soit quelquefois longue et difficile.

Si, pour faciliter et abréger l'opération, on fait le dosage sur une partie aliquote, il y a toujours perte de morphine.

On ne doit pas s'en rapporter uniquement à la pesée.

Le procédé au chlorure de sodium, donné comme le meilleur par Montemartini et Trasciati, n'est pas supérieur à celui de Teschemacher et Smith, mais il peut être employé, puisqu'il permet le titrage alcalimétrique. A. D.

Essai des préparations contenant de la pilocarpine. — M. H. A. D. JOWETT (*The Analyst*, 1899, p. 331). — Ce procédé est basé sur la très faible solubilité du nitrate de pilocarpine dans l'alcool. Le mélange des bases obtenu du jaborandi ou de préparations contenant de la pilocarpine par la

méthode usuelle, est dissous dans une petite quantité de solution alcoolique saturée de nitrate de pilocarpine ; cette solution une fois obtenue, on l'acidifie légèrement avec une solution alcoolique concentrée d'AzO^3H *fraîchement préparée*; on l'additionne, de plus, d'un très petit cristal de nitrate de pilocarpine, pour amorcer la cristalisation, puis on laisse cristalliser pendant deux heures. Les cristaux sont filtrés, lavés avec une solution alcoolique saturée de nitrate de pilocarpine ; cette opération doit être faite en s'aidant d'une trompe à eau ; on sèche et on pèse.

Dans la majeure partie des cas, l'auteur a constaté que le dépôt cristallin obtenu de cette façon pouvait être considéré comme du nitrate de pilocarpine; mais, dans un dosage exact, il est nécessaire d'en prendre le point de fusion et de faire une détermination polarimétrique.

D'après MM. Petit et Polonowsky, l'impureté principale que peut contenir la pilocarpine est la pilocarpidine ; on peut, au moyen du polarimètre, déterminer la proportion de la première base dans un mélange des deux nitrates, en employant la formule suivante :

$$p = \frac{100}{43.7}(x - 38.5)$$

dans laquelle p, représente la proportion cherchée et x la rotation du métange.

Si le point de fusion excède 174 degrés, la substance peut être regardée comme du nitrate pur de pilocarpine ; si, au contraire, celui-ci est compris entre 167 ei 174 degrés, le produit ne contient que de 80 à 90 p. 100 de ce sel. Enfin, si l'on observe un point de fusion inférieur à 167 degrés, on doit faire recristalliser la substance dans l'alcool absolu chaud et examiner ensuite le produit recristallisé.

L'auteur a montré que le nitrate de pilocarpine extrait de diverses variétés de jaborandi avait les mêmes caractères physiques que celui obtenu du vrai jaborandi, savoir : point de fusion 178 degrés; pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 82°9$; solubilité dans l'eau : 1 dans 6,4 parties à 20 degrés.

Un échantillon de chlorhydrate de pilocarpine pur, préparé comme il a été indiqué pour le nitrate, et purifié par cristallisations répétées, fondait à 204-205 degrés et avait, comme pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D = + 91°74$.

Si l'on examine ces sels au point de vue de leur usage médical, les caractères et les essais suivants sont recommandés comme indiquant un suffisant degré de pureté.

Nitrate de pilocarpine. — Cristaux bien blancs, non altérables si on les expose à l'air. Il doit être soluble dans 6 à 7 parties d'eau, à la température ordinaire, et dans 146 parties d'alcool à 95° à cette même température ; très facilement soluble dans l'alcool à l'ébullition ; presque insoluble dans l'éther ou le chloroforme.

Le point de fusion doit être compris entre 176 et 178 degrés. Le pouvoir rotatoire d'une solution aqueuse doit être de + 81° à + 83°.

Il ne doit laisser aucun résidu à la calcination.

La solution aqueuse du sel ne doit donner aucun précipité par l'addition d'une solution concentrée d'ammoniaque, de potasse ou de soude caustique.

Il doit présenter la réaction caractéristique des nitrates.

Chlorydrate de pilocarpine. — Cristaux blancs, déliquescents dans l'air humide, solubles dans moins de leur poids d'eau et dans 10 parties d'alcool absolu ; presque insolubles dans l'éther ou le chloroforme. Après avoir été séché à 100 degrés, le chlorhydrate de pilocarpine doit fondre vers 200 à 204 degrés.

Son pouvoir rotatoire spécifique, en solution aqueuse, doit être de + 90° à + 92°.

Il ne doit donner aucun résidu à la calcination. Si l'on additionne sa solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, de potasse ou de soude caustique, il ne doit se produire aucun précipité, mais seulement quelques gouttes huileuses qui se redissolvent ensuite.

H. C.

Recherche du jaune d'œuf dans la margarine. — Dr. MECKE (*Zeits. f. öff. Chemie*, 1899, p. 231). — On prépare actuellement quelques marques de margarine dans lesquelles on introduit du jaune d'œuf et du sucre. Pour rechercher le jaune d'œuf, on fond 100 gr. de margarine à 45 degrés, et on agite, dans un entonnoir à séparations, avec 50 cc. d'une solution de sel ordinaire à 1 p. 100. Après séparation de la matière grasse, la solution aqueuse est lavée avec de l'éther de pétrole et filtrée sur un filtre épais, en additionnant d'hydrate d'alumine. Par dilution du filtrat à 250 cc., la vitelline se précipite abondamment en flocons blancs. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Encyclopédie de Frémy, Osmium et Ruthénium, par A. Joly et M. Vèzes. 1 vol. de 254 pages (Vve Ch. Dunod, éditeur 49, Quai des Grands-Augustins). Prix : 10 fr. — Dans ce volume, qui fait partie du tome III de l'Encyclopédie chimique, l'osmium a été traité par M. Vèzes, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Bordeaux, et le ruthénium, par M. Joly, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Paris. Dans le plan primitif de l'Encyclopédie, l'histoire des métaux du groupe du platine devait former un volume d'ensemble confié à Debray. A la mort de ce savant, l'ouvrage fut repris et continué par son successeur Joly. Depuis la mort de ce dernier, l'ouvrage est entre les mains de MM. Leidié et Vèzes.

Dans le volume actuel, qui forme le 1er fascicule des métaux du groupe du platine, l'osmium et le ruthénium, ainsi que leurs dérivés, sont traités avec les plus grands soins. C'est un travail complet, dans lequel les chimistes que ces questions intéressent trouveront tous les documents publiés sur ces métaux.

Produits aromatiques artificiels et naturels, par G. F. Jaubert. 1 vol. de 169 pages (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Ce nouvel aide-mémoire de M. Jaubert, tout en étant complètement indépendant du volume publié récemment par le même auteur sur les *matières odorantes artificielles*, n'en constitue pas moins une suite naturelle. Il est divisé en cinq chapitres, savoir : les alcools aromatiques, les acides aromatiques, les terpènes, les camphres, et enfin les alcools, les aldéhydes et les acides terpéniques.

Comme chacun le sait, c'est à ces cinq classes de produits qu'appartiennent de nombreuses matières odorantes artificielles ou naturelles, parmi lesquelles on peut citer : le benjoin, le tolu, le citron, la bergamotte, le camphre, la violette artificielle, etc.. Toutes ces matières odorantes sont d'un emploi très répandu soit en parfumerie, soit en distillerie, soit en confiserie, soit en pharmacie, comme le tolu, l'acide benzoïque, le menthol, etc., ou bien encore dans les arts et manufactures, comme le camphre, qui sert à la fabrication du celluloïd.

On comprend donc tout l'intérêt qu'il y avait à présenter sous une forme condensée et précise les données théoriques qui sont à la base de cet important chapitre de la chimie organique. C'est la tâche que s'était proposée M. Jaubert, en entreprenant la rédaction de cet intéressant petit volume.

Nous pouvons dire qu'il y a pleinement réussi.

Ajoutons encore que l'auteur, afin de faciliter les recherches, a présenté, sous forme de tableaux synoptiques, état actuel de l'industrie des produits aromatiques, et qu'il l'a fait suivre d'une table des matières extrêmement complète.

La stéréochimie, par P. Freundler, docteur ès sciences, chef de travaux pratiques à la Faculté des sciences de Paris, 1 vol. de 98 pages, de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix : 2 fr. — L'auteur s'est proposé, dans ce fascicule, de donner une idée aussi claire et aussi précise que possible de l'état actuel des notions stéréochimiques.

Après un exposé historique, l'auteur reprend successivement les notions du carbone tétraédrique et celle du carbone asymétrique, en y rattachant respectivement les principes secondaires qui en découlent, celui de la liaison mobile, du produit d'asymétrie, etc..

Le chapitre suivant est relatif à la stéréochimie de l'azote, avec un court appendice traitant des composés doubles du platine, du cobalt et de l'ammonium.

Enfin, dans une dernière partie, l'auteur résume les principes fondamentaux contre lesquels il ne subsiste actuellement aucune objection ; il met ensuite en parallèle les phénomènes de tautomérie et d'isomérie stéréochimique et cherche à en tirer des conclusions en ce qui concerne les notions de valence et d'affinité.

Le phénomène de Zeeman, par A. Cotton, 1 vol. de 100 pages de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine). Prix : 2 fr. — On sait que la découverte, faite il y a trois ans par Zeeman, d'une nouvelle action du magnétisme sur la lumière, a suscité un grand nombre de recherches. M. Cotton s'est proposé, dans ce petit fascicule, de faire connaître les principaux résultats expérimentaux se rapportant au phénomène de Zeeman.

L'Elimination, par H. Laurent, 1 vol. de 75 pages de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine). Prix : 2 fr. — L'auteur a présenté dans ce fascicule une théorie complète de l'élimination ayant pour but la résolution des équations algébriques.

Chemische Hilfsbuch, par le Dr Panaotovic, 1 vol. de 69 pages (F. Dümmlers, éditeur, à Berlin). Prix du vol. relié à l'anglaise : 2 marks. — Ce petit volume renferme la série des huit tableaux suivants : 1. — Tableau des poids atomiques et de leurs multiples de 1 à 10 ; 2. — Tableau des facteurs pour l'analyse quantitative ; 3 à 7. — Tableaux donnant la quantité des divers sucres (dextrose, dextrine, maltose, lactose, sucre inverti) correspondant à une quantité donnée de cuivre réduit. Enfin, le tableau 8, relatif à l'analyse volumétrique, donne le poids des principaux corps correspondant à un litre de liqueur décinormale.

Ainsi qu'on le voit, ce petit volume s'adresse tout spécialement aux analystes, auxquels il fournit immédiatement les facteurs dont ils ont besoin tous les jours.

Vinification dans les pays chauds (Algérie et Tunisie), par J. Dugast, directeur de la Station agronomique et œnologique d'Alger. 1 vol. in-8° carré de 220 pages, avec 52 figures et nombreux tableaux (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 5 fr. — Depuis quelques années, des œnologues distingués ont publié, tant en France qu'à l'étranger, des traités de vinification très complets. A côté de ces ouvrages, qui ont leur utilité, l'auteur a pensé qu'il y avait place pour un livre écrit spécialement pour la vinification en Algérie et en Tunisie. Il est nécessaire, pour bien exposer cette partie de la science agronomique, d'avoir soi-même fait des recherches de laboratoire. Il n'est pas moins utile d'avoir appris la pratique de la vinification dans le cellier. C'est parce que l'auteur a fait cette double expérience de la théorie et de la pratique qu'il s'est cru autorisé à entreprendre cette tâche.

Tout en tenant compte des travaux antérieurs, souvent cités, il a adopté un plan nouveau et s'est efforcé de faire une œuvre originale.

Quant aux conditions des fermentations dans les pays chauds, sur lesquelles l'auteur insiste particulièrement, elles sont appuyées sur les résultats des nombreuses expériences faites à la station agronomique dans cet ordre d'idées. Ce traité est un ouvrage complet, à la fois scientifique et pratique, mais sans détails inutiles, où le lecteur trouvera des faits et des opinions nettement exprimés.

M. Dugast a voulu, avant tout, écrire un livre utile aux viticulteurs. Il y a réussi. Son livre sera pour eux un guide net et précis.

Il sera lu avec grand intérêt par ceux de nos confrères qui s'intéressent aux questions de vinification.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret nommant la Commission pour l'unification des méthodes d'analyse des sucres et des produits à base d'alcool. — Nous publions ci-dessous le décret en date du 27 mars 1900 qui nomme les membres de la Commission constituée au ministère des finances, à l'effet d'unifier, dans les laboratoires de l'administration des finances, les méthodes d'analyse applicables aux produits à base d'alcool et aux sucres et d'étudier les diverses opérations se rattachant à la dénaturation de l'alcool :

« Le Président de la République française,

« Vu le décret du 23 juin 1896 ;

« Sur le rapport du ministre des finances,

« Décrète :

« Art. 1er. — Sont nommés membres de la Commission instituée au ministère des finances, à l'effet d'unifier, dans les laboratoires de l'administration des finances, les méthodes d'analyse applicables aux produits à base d'alcool et aux sucres et d'étudier les diverses questions qui se rattachent à la dénaturation de l'alcool :

MM.

« Jobert, inspecteur général des finances, en remplacement de M. Certes.

« Courtin, directeur du contrôle des administrations financières et de l'ordonnancement, en remplacement de M. Arnauné.

« Bernard, chef du service de l'inspection générale des finances.

« Degeilh, administrateur des contributions indirectes.

« Hanicotte, président de la Chambre syndicale des distillateurs agricoles de la région du Nord.

« Petit, agriculteur, président du Syndicat de la distillerie agricole.

« Lindet, professeur de technologie à l'Institut national agronomique.

« Art. 2. — M. Sébastien, sous-chef de bureau à la direction générale des contributions indirectes, est chargé de remplir les fonctions de secrétaire adjoint.

« Art. 3. — Le ministre des finances est chargé de l'exécution du présent décret.

« Fait à Paris, le 27 mars 1900.

EMILE LOUBET.

Par le Président de la République ;

Le ministre des finances,

J. CAILLAUX.

Congrès international de chimie appliquée. — Le IVe Congrès international de chimie appliquée, organisé par l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, se tiendra à Paris du 23 au 28 juillet 1900, sous la présidence d'honneur de M. Berthelot et sous la présidence effective de M. Moissan.

Pour les renseignements, s'adresser au secrétaire général du Comité d'organisation, M. Dupont, 156, boulevard Magenta, Paris.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 9 novembre au 5 décembre 1899 (1).

294.244. — 13 novembre 1899. — **Pétersen.** — Procédé pour le traitement des solutions de bisulfite et de bisulfate de sodium.

294 256. — 13 novembre 1899. — **Société anonyme des produits Fred. Bayer et Co.** — Procédé pour la préparation de dérivés de la dinaphtylamine.

294.257. — 13 novembre 1899. — **Société Badische anilin et soda Fabrik.** — Oxydation du nitrotoluène.

294.447. — 18 novembre 1899. — **Jaubert.** — Procédé de préparation d'hydrates de bioxyde de sodium et leur emploi.

294.490. — 20 novembre 1899. — **Société Badische anilin et soda Fabrik.** — Production de la benzaldéhyde ortho et paranitrée.

294.531. — 21 novembre 1899. — **Moison.** — Fabrication de l'eau oxygénée par le bi-oxyde de baryum et l'acide carbonique, et régénération du bi-oxyde de baryum.

294.727. — 27 novembre 1899. — **Limb.** — Procédé de préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène.

294.940. — 5 décembre 1899. — **Société Schröder et Kramer.** — Procédé pour la préparation des sels doubles à base de quinine et de caféine facilement solubles.

294.979. — 5 décembre 1899. — **Hoyermann.** — Procédé de fabrication de l'acide cyanhydrique en marche continue.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

ON DEMANDE un chimiste au courant de la fabrication des vernis et des cuirs vernis pour diriger une usine. — *S'adresser au bureau du journal.*

ON DEMANDE A ACHETER le matériel d'un *laboratoire de chimie agricole.* — S'adresser à M. A.-L. Angibaud, industriel, à la Rochelle.

Le Gérant : C. CRINON.

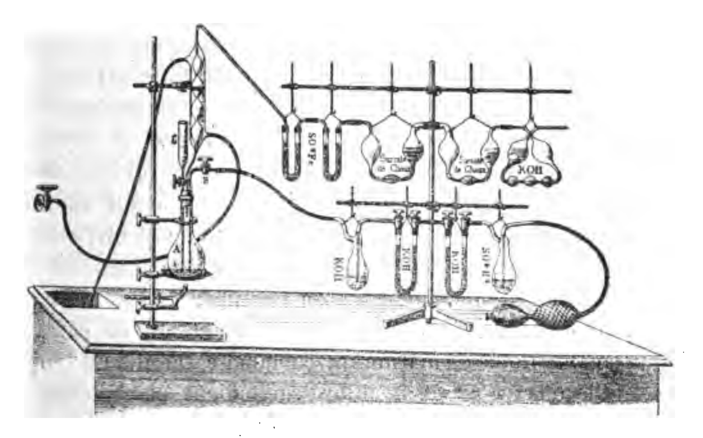
Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai de l'aluminium et du zinc à l'aide de l'acide chlorique.

Par M. F. Baldy (1).

Pour réaliser l'essai de l'aluminium et du zinc à l'aide de l'acide chlorique, je me sers d'un appareil se composant d'un ballon à fond plat A, de 200 cc. environ, dans lequel se fait l'attaque du métal. Ce ballon est fermé par un bouchon percé de trois trous ; dans l'un de ces orifices, passe un tube coudé B,



qui porte un robinet en verre et qui plonge jusqu'au fond du ballon ; ce tube est en communication avec une soufflerie destinée à introduire dans l'appareil de l'air qui traverse un laveur à acide sulfurique pour se débarrasser de son humidité et qui passe ensuite sur de la potasse pour se débarrasser de son acide carbonique.

Dans le deuxième orifice du bouchon, passe un tube en forme d'entonnoir C, qui porte un robinet en verre et par lequel on introduit l'acide.

Enfin, le troisième orifice est muni d'un réfrigérant d'Allihn, qui ramène dans le ballon l'acide chlorique entraîné par l'ébullition et refroidi par l'eau qui circule dans le réfrigérant. L'acide

(1) Résumé d'une thèse soutenue devant l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier pour l'obtention du grade de docteur en pharmacie et intitulée : *Essai des aluminiums industriels et des métaux solubles dans l'acide chlorique.*

carbonique qui se dégage de ce réfrigérant passe dans deux tubes en U renfermant des cristaux de sulfate ferreux destinés à arrêter les produits chlorés ; puis il arrive dans des tubes à boules de Will et Warentrapp, contenant une solution de sucrate de chaux destinée à l'absorber. On pourrait employer aussi bien l'eau de baryte. Enfin, l'appareil se termine par un tube de Liebig rempli de potasse, pour le cas où il y aurait absorption et afin de retenir l'acide carbonique de l'air pénétrant dans l'appareil.

L'appareil étant ainsi disposé, on prend un poids déterminé du métal à essayer (0 gr. 50 ou 1 gr.), qu'on introduit dans le ballon ; s'il s'agit d'aluminium, il faut avoir soin de le réduire en limaille fine, car il se dissout lentement dans l'acide chlorique ; on ajoute 40 cc. d'eau distillée ; on adapte le bouchon ; on ferme le robinet du tube C ; le robinet B étant ouvert, on actionne la soufflerie, de manière à chasser de l'appareil toute trace d'acide carbonique ; on ferme le robinet B ; on introduit dans le tube C 10 cc. d'un mélange composé de 8 parties d'acide chlorique de densité 1,020, qu'on trouve parfaitement pur dans le commerce, et 2 volumes d'acide nitrique de densité 1,334 ; on ouvre le robinet, de manière à laisser s'écouler le mélange acide, en ayant soin d'en laisser un peu dans le tube pour éviter toute rentrée d'air ; on rince le tube avec de l'eau distillée, qu'on introduit dans le ballon de la même façon, et on chauffe ; les tubes à sulfate ferreux se colorent, et le premier tube à sucrate de chaux se trouble à cause de la formation du carbonate de chaux (il peut arriver que tous les produits chlorés ne soient pas retenus par le sulfate ferreux ; on le constate au moyen du tournesol dont on additionne le sucrate de chaux et qui se décolore ; l'impossibilité d'arrêter tous les produits chlorés m'a empêché de doser l'acide carbonique formé par l'augmentation de poids du tube à sucrate de chaux).

Lorsque l'opération est terminée, on cesse de chauffer ; on ouvre le robinet B, et on actionne de nouveau la soufflerie, de manière à balayer l'appareil avec de l'air exempt d'acide carbonique.

Il reste maintenant à exécuter les trois opérations suivantes : 1° analyse du résidu insoluble contenu dans le ballon ; 2° dosage de l'acide carbonique contenu dans le carbonate de chaux formé ; 3° séparation et dosage des métaux et des acides contenus dans la liqueur que renferme le ballon.

1° *Analyse du résidu insoluble.* – On dispose sur un entonnoir à filtration rapide de Joulie deux filtres parfaitement équilibrés, placés l'un dans l'autre, lavés à l'acide chlorhydrique, séchés,

et laissant un poids connu de cendres ; on verse le contenu du ballon sur ces filtres, en ayant soin de faire tomber tout le résidu insoluble ; on lave à l'eau distillée, jusqu'à ce qu'une goutte de filtratum, chauffée sur une lame de platine, s'évapore sans laisser aucun résidu ; le filtratum est mis de côté pour servir au dosage des métaux et des acides.

Le résidu resté sur le filtre contient le silicium à l'état de silice et le graphite, s'il y en avait dans le métal essayé ; on dessèche à l'étuve à 100 degrés, jusqu'à poids constant ; on pèse le filtre contenant le résidu desséché, en plaçant l'autre filtre sur le second plateau de la balance ; le poids marqué est le poids de la silice et du graphite ; on incinère dans une capsule de platine ; le poids des cendres est celui de la silice, duquel on déduit le poids du silicium ; on calcule par différence le poids du graphite.

2° *Dosage de l'acide carbonique contenu dans le carbonate de chaux formé.* — On verse sur un petit filtre, placé lui-même sur un entonnoir de Joulie, le contenu du ou des tubes de sucrate de chaux, suivant que le précipité s'est formé dans un seul des tubes ou dans les deux tubes ; le précipité est lavé jusqu'à ce que le filtratum ne trouble plus par l'oxalate d'ammoniaque ; d'autre part, on introduit dans le tube à sucrate de chaux 10 cc. exactement mesurés d'HCl centinormal ; le filtre et son contenu sont placés dans un bécherglass, dans lequel on verse l'acide contenu dans le tube à sucrate de chaux ; lorsqu'on a lavé le tube de manière à entraîner toute trace d'acide, on ajoute encore 15 cc. d'HCl centinormal, et on maintient le mélange à une température de 35 à 40 degrés, pendant un quart d'heure environ, afin d'assurer la dissolution du carbonate de chaux ; on ajoute ensuite un peu de phénolphtaléine, et on titre à la soude centinormale ; le nombre de cc. de soude employée indique, par différence, la quantité d'acide combiné à la chaux du carbonate de chaux ; sachant qu'une molécule d'HCl correspond à 1/2 molécule de carbonate de chaux, on déduit facilement le poids de l'acide carbonique et celui du carbone.

3° *Séparation et dosage des métaux et des acides contenus dans le ballon.* — On prend la liqueur chlorique filtrée dont il a été question ci-dessus et qui a été mise de côté ; on divise cette liqueur en deux parts, dont l'une doit servir au dosage des acides et l'autre au dosage des métaux.

A. *Dosage des acides.* — La moitié de la solution chlorique est traitée par le carbonate de soude, qui précipite tous les métaux ; le précipité est lavé, et le filtratum porté à un volume connu ;

on prend 25 cc. de celui-ci, qu'on acidule à l'aide d'HCl pur, de façon à détruire toute trace de carbonate ; on porte à l'ébullition, et on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; d'après le poids du sulfate de baryte obtenu, on calcule celui du soufre contenu dans le métal essayé.

On prend une autre portion du même filtratum obtenu après traitement par le carbonate de soude ; on l'acidule par HCl, et on traite par l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'arsenic ; il est alors facile de doser l'arsenic et le phosphore à l'état d'arséniate et de phosphate ammoniaco-magnésien.

B. *Dosage des métaux.* — Cette opération est pratiquée sur la deuxième portion de la solution chlorique ci-dessus mentionnée.

S'il s'agit d'un essai d'aluminium, cette solution est traitée par la potasse en excès, qui redissout l'alumine et laisse le fer à l'état de résidu ; ce dernier est repris par HCl ; dans la liqueur portée à l'ébullition, on verse un excès d'ammoniaque, qui provoque la formation d'un précipité, qu'on lave et qu'on sèche à l'étuve ; ce précipité de sesquioxyde de fer, Fe^2O^3, est calciné et pesé ; on en déduit le poids du fer métallique.

Dans les eaux de lavage, on dose l'alumine à l'état de phosphate d'alumine au moyen du phosphate de soude, en présence de l'acétate d'ammoniaque, après avoir rendu la liqueur acide par l'acide azotique ou chlorydrique. On abandonne au repos pendant deux heures à la température du laboratoire ; on filtre, on lave le précipité ; on le sèche et on l'incinère dans une capsule de platine sur le chalumeau de Berzelius.

S'il s'agit d'un essai de zinc, la solution chlorique est additionnée d'ammoniaque pure en excès, qui précipite le fer et le plomb, tandis que le zinc et le cadmium restent en solution ; le précipité est lavé à l'eau distillée chaude, puis dissous à l'aide de l'acide nitrique dilué ; on traite la liqueur par l'acide sulfurique, qui précipite le plomb à l'état de sulfate ; le précipité de sulfate de plomb est lavé avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, puis avec de l'alcool, afin d'enlever l'acide sulfurique ; du poids du sulfate de plomb, on déduit celui du plomb métallique.

La solution nitrique, qui ne contient plus que le fer, est portée à l'ébullition, afin d'oxyder ce métal ; on le précipite par l'ammoniaque à l'état de sesquioxyde, qu'on pèse.

La liqueur ammoniacale qui tenait en dissolution le zinc et le cadmium est traitée par la potasse en excès, qui précipite le cadmium et qui redissout le zinc ; le précipité cadmique est recueilli sur un filtre, lavé, redissous dans HCl dilué et finalement

reprécipité, à l'ébullition, par le carbonate de soude; le carbonate de cadmium formé est lavé et séché, puis calciné dans un creuset de platine ; il est ainsi transformé en oxyde, qu'on pèse, et, d'après son poids, on calcule celui du cadmium métallique.

La liqueur potassique contenant le zinc est acidifiée à l'aide d'HCl, puis portée à une température voisine de l'ébullition ; on ajoute goutte à goutte du carbonate de soude, et on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes; le précipité de carbonate de zinc formé est lavé, séché, inciné et calciné au rouge dans un creuset de platine ; on obtient ainsi de l'oxyde de zinc, dont le poids sert à calculer celui du zinc métallique.

Dans cette dernière opération, il est bon de s'assurer, d'une part, que la liqueur filtrée ne donne pas de précipité appréciable par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui indiquerait une précipitation incomplète, et, d'autre part, que le résidu de la calcination n'est pas alcalin, ce qui proviendrait d'un lavage imparfait.

Note sur la précision des observations aréométriques et sur la reconstitution de la densité originelle des moûts de bière.

Par M. Demichel.

Beaucoup de personnes croient pouvoir demander aux aréomètres une exactitude égale à celle de la balance et, dans ce but, s'attachent à faire les lectures avec le plus de précision possible.

Il n'est pas difficile de montrer que, dans bien des cas, les résultats obtenus sont loin d'être en rapport avec les précautions prises pour les observations. Les phénomènes capillaires jouent, en effet, à la surface des liquides et le long des tiges aréométriques, un rôle qui n'est pas apprécié selon sa valeur et qui est souvent très important.

Ces phénomènes sont sensibles surtout dans les liquides très aqueux, et, afin de préciser ce que j'ai à dire, je l'appliquerai tout particulièrement aux liquides peu alcooliques et aux alcoomètres correspondants.

Tout le monde sait ce qu'on désigne sous le nom de *ménisque* d'un liquide qui mouille le verre, et tous les chimistes ont remarqué que parfois ce mouillage s'effectue incomplètement. Alors le liquide ne s'élève pas à la même hauteur sur tout le pourtour de la tige; il forme des dentelures capricieuses, qu'il n'est pas toujours facile de faire disparaître; même lorsqu'on y réussit, en la-

vant, par exemple, la tige au point d'afleurement, à l'aide d'un papier imprégné de soude concentrée, on ne peut se flatter d'avoir obtenu le maximum d'action ; on a seulement régularisé le phénomène.

Dans cet état, l'expérience et la théorie ont montré que le poids du ménisque soulevé est proportionnel au contour de la tige, de sorte que, si l'on suppose celle-ci ayant la forme d'un cylindre de rayon r, le poids du ménisque sera $2\pi r f$, f désignant la valeur du poids par unité de longueur de la circonférence. Cette valeur de f varie d'un liquide à un autre, mais, dans une même solution, elle change encore notablement avec la température et surtout avec la présence de certaines substances qui se trouvent à l'état d'impuretés presque indosables.

Par exemple $f = 7,24$ dans l'eau distillée parfaitement pure, d'après M. Delachanal. mais, d'après Dupré (de Rennes), il suffit de 2 décigrammes de savon dissous dans 1 litre pour réduire cette valeur de plus de moitié.

Duclaux a montré aussi qu'il suffit d'ouvrir un flacon d'éther au-dessus du liquide pour modifier beaucoup l'immersion d'un petit aréomètre.

Izarn a comparé les volumes d'eau et d'alcool débités dans des conditions identiques par un même orifice. Il a ensuite répété l'expérience en ouvrant un flacon d'éther près de ce dernier, de façon que la vapeur puisse atteindre le liquide et s'y dissoudre. Bien que, dans ces conditions, la proportion dissoute soit véritablement infinitésimale, elle suffit néanmoins pour changer très notablement les volumes débités dans l'unité de temps.

Les propriétés capillaires des liquides peuvent donc être altérées fortement par des causes qui échappent aux observateurs les plus attentifs, aux expérimentateurs les plus soigneux.

Je connais toute une série d'expériences très précises, dans lesquelles l'eau distillée sortant d'une grande pharmacie n'a donné que $f = 4,63$.

Ces variations de la force capillaire ou tension superficielle ont une très grande influence sur les lectures aréométriques.

Considérons la tige d'un aréomètre contrôlé par l'Etat (alcoomètre ou densimètre), dont le diamètre est d'environ 3 millim. 6, soit 10 millim. carrés de section et 11 millim. 2 de circonférence.

Le poids du ménisque suspendu à cette tige serait, dans l'eau distillée parfaitement pure, $7,24 \times 11,2 = 79$ milligr. 9.

Si l'eau se trouve dans les conditions de celle que j'ai citée plus haut, le poids du ménisque ne sera que :

$$4,63 \times 11,2 = 51 \text{ milligr. } 9.$$

La charge de l'aréomètre sera donc plus faible de :

$$79{,}9 - 51{,}9 = 28 \text{ milligr.}$$

Le poids spécifique étant sensiblement égal à l'unité, le poids de 28 milligr. représente un moindre volume déplacé de 28 millim. cubes, ce qui correspond, pour un cylindre dont la section est de 10 millim. carrés, à une immersion trop faible de $\frac{28}{10} = 2$ millim. 8. Ainsi, par le simple fait que l'eau distillée employée sera contaminée par une trace impondérable d'impureté, l'aréomètre s'enfoncera de 2 millim. 8 en moins ; autrement dit, la lecture sera faussée de cette quantité.

On conçoit donc que de pareils écarts, toujours possibles, et que rien ne décèle par avance, doivent apporter des perturbations graves dans les lectures aréométriques. Aussi, est-il très difficile de vérifier les alcoomètres dans les liquides aqueux et l'on ne peut s'étonner que des divergences se présentent entre les observateurs.

Actuellement, il est un cas particulier de l'application des alcoomètres pour lequel ces écarts ont un caractère de gravité très fâcheux. Il s'agit des opérations de reconstitution de la densité originelle des moûts qui ont servi à fabriquer les petites bières. Un arrêté municipal récent dégrève de tout droit d'octroi ces boissons, sous la condition que la densité originelle ne soit pas supérieure à 3,3, c'est-à-dire 1,033.

On dose l'alcool par distillation, et, à l'aide d'une table, on trouve le poids spécifique du liquide sucré qui a fourni cet alcool par fermentation. Or, la richesse alcoolique ainsi obtenue reste généralement inférieure à 3 p. 100. Prenons un chiffre moyen, 2,7, et déterminons-le au moyen d'un alcoomètre contrôlé. Cet instrument, d'après la loi de 1884, bénéficie d'une tolérance de 0,1, soit en plus, soit en moins, de sorte que, indépendamment de toute erreur de l'observateur, il pourra marquer 2,6 aussi bien que 2.8, et les écarts avec le chiffre vrai pourront être plus considérables encore pour les raisons données ci-dessus. Tout ce qu'on peut conclure de la lecture d'un instrument qui marque 2,6, c'est que la richesse vraie est *probablement* comprise entre 2,5 et 2,7. Et si, dans le même liquide, un autre alcoomètre marque 2,8, on pourra dire que la richesse est comprise entre 2,7 et 2,9. Ainsi, l'observation du même liquide, avec deux alcoomètres différents, conduit simplement à savoir que la richesse vraie est supérieure à 2,5 et inférieure à 2,9.

Pour 2,5, la table officielle dit que le poids spécifique du liquide

sucré capable de donner cette richesse était 1.77. et, pour 2,9, il serait 2,04, soit une différence de 0,27.

Il est clair que, si le brasseur présente une bière à la limite 1,033, avec un alcoomètre qui lui a donné 2.5 de richesse alcoolique, il pourra se heurter à un refus provenant de ce que l'alcoomètre du laboratoire de contrôle aura donné 2,9.

Mais la question est, en réalité, beaucoup plus complexe encore, car l'observation alcoométrique est accompagnée de la détermination densimétrique du produit résiduel, privé d'alcool, et ramené au volume initial. Le densimètre donne lieu à des erreurs analogues et de même ordre que celles de l'alcoomètre, de sorte que la différence de 0,27 ci-dessus peut se trouver annulée ou doublée, selon le sens des erreurs des instruments.

Il faut donc s'attendre à ce que de nombreuses contestations naissent des discordances des instruments, et l'on ne voit aucun moyen de les éviter, si ce n'est en tenant compte, sur le résultat final, d'une tolérance qui est strictement la conséquence de celle que la loi accorde aux alcoomètres et aux densimètres.

Cette tolérance est la conséquence même des difficultés des observations dans les liquides très aqueux, et il en ressort avec évidence que les lectures alcoométriques à 1/10 de degré près n'ont qu'une valeur très précaire, puisqu'il faut toujours sous entendre qu'elles peuvent être erronées de ± 0,1. Il s'en suit, à plus forte raison, que vouloir apprécier une fraction de dixième serait chercher une exactitude tout à fait illusoire, sans aucune valeur.

En pratique, une graduation faite par cinquièmes, assez larges pour qu'on puisse *apprécier* le dixième, est tout ce qu'on est logiquement en droit de demander aux alcoomètres.

Acide chlorhydrique pur comme réactif ; sa conservation.

Par M. L. L'Hôte.

Au laboratoire, on prépare l'acide chlorhydrique avec le sel marin et l'acide sulfurique au soufre. Cet acide, exempt d'arsenic, sert dans les analyses toxicologiques.

Au nombre des impuretés signalées dans l'acide chlorhydrique pur du commerce, figure le chlore, qui résulterait de l'emploi d'acide sulfurique nitreux dans la fabrication.

La présence du chlore peut être une cause d'erreur dans certaines recherches : essai du manganèse par le procédé de Gay-Lussac ; dosage de l'azote nitrique par le procédé de Boussingault, etc..

Nous avons observé que l'acide chlorhydrique est susceptible de se charger de chlore lorsqu'il est exposé à la lumière directe des rayons du soleil. Dans un flacon de verre blanc, l'altération est assez rapide, et le chlore se perçoit nettement à l'odorat.

Il y a lieu de remarquer que ce phénomène se produit également dans des flacons de verre noir, jaune ou rouge.

On décèle facilement le chlore : 1° en soumettant à l'ébullition quelques centimètres cubes d'acide avec une goutte de teinture faible d'indigo ; il y a décoloration ; 2° en mettant dans les flacons exposés au soleil des feuilles d'or battu ; il y a dissolution du métal précieux, signalée par la formation du pourpre de Cassius avec le réactif de Salvétat.

Pour conserver l'acide chlorhydrique chimiquement pur, il est indispensable de placer le flacon à la lumière diffuse.

Recherche de la benzine dans les alcools régénérés

par M. G. Halphen.

Depuis quelques années, on se préoccupe vivement, en France, de la question de la dénaturation des alcools destinés aux usages industriels, et on a proposé, pour l'alcool destiné à l'éclairage et au chauffage, l'emploi des huiles de benzine.

Il restait à savoir si ce mode de dénaturation présente, pour le fisc, des garanties suffisantes et, en particulier, s'il est chimiquement possible de démontrer la fraude dans les alcools régénérés après avoir subi cette dénaturation. En un mot, il fallait rechercher un procédé assez sensible pour pouvoir déceler nettement la présence d'hydrocarbures benzéniques dans l'alcool.

Nous avons reconnu qu'on arrive aisément à des résultats très précis en formant des composés diazoïques qui, copulés avec les naphtols, donnent des matières colorantes oxyazoïques douées d'un tel pouvoir colorant que cette recherche présente une sensibilité très grande.

L'opération comporte cinq phases :

1° Séparation des hydrocarbures de la solution alcoolique ;

2° Nitration de ces hydrocarbures ;

3° Transformation en amines ;

4° Formation d'un sel diazoïque ;

5° Copulation avec un phénol.

Bien que paraissant compliquée, cette recherche est extrêmement simple. Voici comment on la pratique :

On place dans une boule à décantation 10 à 20 cc. du produit à essayer ; on l'additionne de 5 à 10 cc. de sufure de carbone ; on

agite, puis on ajoute dix fois son volume d'eau salée à 20 p. 100 environ. Après avoir retourné plusieurs fois la boule à décantation de haut en bas et de bas en haut, on laisse reposer, et l'on décante la couche inférieure et claire de sulfure de carbone, en ayant soin de ne pas entraîner d'eau.

La solution sulfocarbonique est recueillie dans un verre à pied d'environ 100 à 125 cc., dans lequel on l'agite pendant deux à trois minutes avec 0 cc. 5 à 1 cc. d'un mélange composé de :

Acide sulfurique de Nordhausen....	10 cc.
Acide azotique fumant.............	1 cc.

On incline alors le verre de façon à décanter la plus grande partie de la couche supérieure de sulfure de carbone, ce qui se fait avec la plus grande facilité ; on laisse reposer pendant une ou deux minutes, pour permettre au sulfure de carbone restant de se rassembler au fond du verre, et l'on verse dans celui-ci, sans précaution, 5 cc. d'eau, dont l'affusion détermine une élévation de température qui provoque l'élimination du sulfure de carbone restant.

Le liquide clair ou trouble ainsi obtenu est étendu par addition d'eau à 15 ou 20 cc., rendu homogène, puis versé dans une boule à décantation, où on l'agite avec 4 à 5 cc. d'éther sulfurique qui s'empare des composés nitrés presque insolubles dans l'eau.

On soutire complètement la couche aqueuse inférieure; on élimine le peu d'acide restant dans l'entonnoir, en lavant une fois à l'eau, et l'on recueille l'éther, soit dans un vase plat et large, si l'on veut opérer par évaporation spontanée, soit dans un vase de Bohême conique ou un petit ballon, si l'on veut enlever le solvant par distillation au bain-marie.

Quel que soit, d'ailleurs, le procédé adopté, les dérivés nitrés fixes qui restent comme résidus sont additionnés d'environ 20 cc. d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (environ 5 à 10 p. 100), puis d'une goutte de chlorure de platine et de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de poudre de zinc, de façon à produire un dégagement d'hydrogène que l'on prolonge au moins pendant 10 minutes.

On filtre, et au liquide clair et froid (15 degrés au plus), qui doit être acide ou que l'on acidifie par l'acide chlorhydrique s'il le faut, on ajoute 4 à 5 gouttes d'une solution d'azotite de soude à 10 p. 100. Après une dizaine de secondes, on neutralise l'excès d'acide par le carbonate de soude, qu'on peut employer en léger excès sans inconvénient, mais en évitant soigneusement tout échauffement appréciable.

Dès que le carbonate est en excès, il se produit un précipité blanc persistant de carbonate basique de zinc (1).

Au liquide tenant en suspension ce précipité blanc, on ajoute une ou deux gouttes d'une solution alcaline de naphtol. On peut user d'un liquide ayant, par exemple, la composition suivante :

Naphtol α.........	0 gr. 1
Soude à 36° Baumé.	5 cc.
Eau..............	100 cc.

Si la benzine existait dans le mélange essayé, il se produirait par cette addition, une matière colorante rouge orangé.

Les homologues supérieurs de la benzine donnent également, dans les mêmes conditions, des matières colorantes qui trahissent leur présence.

Dosage de la glycérine dans les corps gras et dans les savons.

Par M. Ferdinand Jean.

M. Laborde, préparateur à la station agronomique de Bordeaux, a fait connaître (2) un procédé de dosage de la glycérine dans les liquides fermentés, basé sur l'action qu'exerce à chaud l'acide sulfurique concentré sur la glycérine.

M. Laborde a reconnu que la glycérine, chauffée vers 200 degrés avec de l'acide sulfurique concentré, produit une quantité de charbon dont on peut déduire exactement la quantité de glycérine correspondante. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$C^3H^8O^3 + SO^4H^2 = C^3 + SO^2 + 5HO^2.$$

Ce procédé, très exact, d'une exécution simple et rapide, constitue un progrès important en chimie analytique, car, jusqu'à ces derniers temps, les procédés indiqués pour le dosage de la glycérine laissaient beaucoup à désirer. Les études que M. Laborde a faites pour établir l'exactitude de son procédé, appliqué à l'analyse des boissons fermentées, l'ont conduit à reconnaître que le rapport alcool-glycérine est très variable dans les vins rouges et qu'il pourrait difficilement servir à caractériser un vin naturel, puisque les limites de ces variations peuvent aller de 10 à 16, dépassant ainsi de beaucoup le chiffre 14 indiqué par M. Gautier

(1) En substituant le carbonate d'ammoniaque au carbonate de soude, on aurait une solution limpide par l'emploi d'un excès de précipitant ; mais il vaut mieux employer le carbonate de soude.

(2) *Annales de chimie analytique, 1899*, pages 76 et 110.

comme un minimum. Il a reconnu, en outre, de très grandes variations du rapport alcool-glycérine parmi les liquides de nature différente et aussi parmi les différents échantillons des liquides de même nature.

Le procédé de M. Laborde a donc permis d'élucider un point très intéressant de la chimie des boissons fermentées, en démontrant que le rapport alcool-glycérine est loin d'avoir la valeur qu'on lui attribue dans les analyses de vin et autres liquides fermentés.

Nous avons cherché à tirer parti du procédé de M. Laborde en l'appropriant au dosage de la glycérine dans les corps gras et dans les savons. Les résultats que nous avons obtenus ayant été très satisfaisants, nous croyons être utile en faisant connaître le procédé que nous avons employé.

Pour le dosage de la glycérine dans les savons mous ou dans les savons d'empâtage, on dissout 10 gr. du savon dans l'eau chaude, et l'on précipite la solution savonneuse par une solution concentrée de sulfate de zinc, qu'on ajoute avec précaution jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On filtre pour séparer le savon de zinc insoluble, qu'on lave avec de l'eau chaude. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont additionnés de 10 gouttes d'acide sulfurique et évaporés dans un ballon sur un bain de sable. M. Laborde a reconnu qu'en liqueur acide, la glycérine est entièrement retenue à la température de l'ébullition de l'eau, d'où la nécessité d'aciduler le liquide à concentrer. Lorsqu'il ne reste plus que 2 à 3 cc. de liquide dans le ballon, on procède au dosage de la glycérine conformément au procédé de M. Laborde ; à cet effet, on ajoute dans le ballon 5 à 6 cc. d'acide sulfurique concentré ; on ferme avec un bouchon de caoutchouc portant un tube effilé et ouvert de 50 centimètres de hauteur, et on chauffe sur le bain de sable, de façon à élever la température vers 150 degrés.

La matière noircit, dégage des vapeurs blanches d'eau et d'acide sulfureux, et la température monte vers 200 degrés et s'y maintient à peu près, en raison de l'eau condensée dans le tube, qui retombe dans le ballon.

Lorsque la matière charbonnée forme des grumeaux nageant dans l'acide, on retire du feu ; on laisse refroidir, puis on ajoute dans le ballon 5 cc. d'acide chlorydrique dilué de moitié, et l'on chauffe de nouveau au bain de sable, jusqu'à réapparition des vapeurs blanches. On laisse refroidir et on verse dans le ballon environ 100 cc. d'eau ; on porte à l'ébullition et l'on filtre sur un

filtre plat, pour recueillir le charbon, qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à cessation d'acidité.

On perce le filtre, et, avec un jet d'eau, on fait tomber le charbon dans une capsule de platine tarée; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on évapore l'excès d'eau à l'étuve ou au bain de sable. Le résidu est alors chauffé au-dessous du rouge, pour chasser les traces de sulfate d'ammoniaque qu'il pourrait retenir, puis pesé. Le poids de charbon obtenu, multiplié par 2,5, donne le poids de glycérine correspondant.

Pour doser la glycérine dans une huile, dans un suif ou dans toute autre matière grasse, on en saponifie 10 gr. par la soude et l'alcool; le savon sec est repris par l'eau, et l'on effectue le dosage de la glycérine en suivant la marche indiquée pour la glycérine dans un savon.

Analyse des algues marines,

par M. L. Cuniasse.

J'ai souvent eu à analyser des algues marines ou *fucus* au point de vue de leur teneur en iode, en brome, en potasse et en soude. Cette analyse présentant quelques particularités, je crois intéressant d'indiquer sommairement les procédés et les dispositions d'appareils que j'ai adoptés et qui m'ont donné des résultats pratiques très satisfaisants.

M. Marchand, puis M. Knauss ont déjà donné certains chiffres pour la richesse des différentes variétés de *fucus*.

D'après ces auteurs :

Le	*Fucus siliquosus*	donne	0,66	d'iode p. 100 de cendres
—	*vésiculosus*	—	0,72	—
—	*serratus*	—	0,83	—
—	*saccharinus*	—	2,73	—
—	*digitatus*	—	3,35 (?)	—

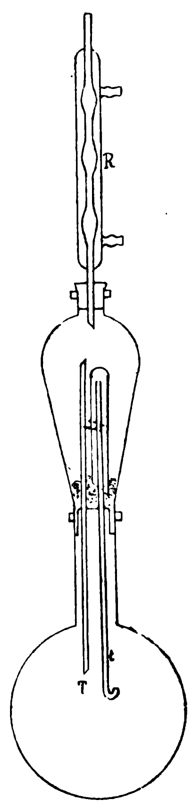
Pour le brome, M. Marchand indique, dans les *fucus* du port de Fécamp, 0.20 à 1.01. Pour la potasse, une moyenne de 15,15 à 6,07, et, pour la soude, 37,99 à 15,23.

Les résultats que j'ai obtenus confirment absolument ceux publiés par M. Marchand et par M. Knauss. Comme eux, je ferai la même remarque au sujet des grandes variations qui s'observent pour une même sorte de *fucus*.

Pourtant, j'ai dû, pour répondre aux desiderata des industriels, opérer différemment, et, au lieu d'effectuer les dosages sur une seule variété, calciner une grande quantité d'algues récoltées dans différentes régions.

Je puis donc classer les résultats obtenus en deux catégories : 1° ceux correspondant aux algues pauvres récoltées le plus souvent dans los bassins du port ; 2° ceux correspondant aux algues riches qui proviennent des rochers du large ou de certaines régions de la côte.

Les algues fraîches et humides, telles qu'elles viennent d'être arrachées, sont préalablement desséchées à l'étuve et incinérées. Les sels qui les imprègnent incombustibilisent la matière organique et rendent cette incinération très difficile ; j'arrive néanmoins à obtenir une cendre noire, suffisante, constante et homogène, en brûlant les plantes sur une large grille de fer à l'aide d'un fort bec Bunsen. Pour cette sorte de combustion, il est utile de recouvrir la grille d'un « diable » en tôle, qui active et régularise le tirage, en permettant de se débarrasser plus facilement des fumées épaisses qui se produisent.



La cendre obtenue est ensuite épuisée par l'eau chaude. J'ai dû renoncer à l'emploi de l'appareil de Payen, qui donne, pour cet épuisement, des résultats défectueux. En effet, avec cet appareil, l'épuisement est long et irrégulier, car il se fait à une température trop basse. J'ai modifié, pour ce cas, l'appareil de Payen, auquel j'ai donné la disposition suivante (1).

Un ballon d'un litre, contenant l'eau d'épuisement, est surmonté d'une allonge qui contient la cendre à épuiser, et d'un réfrigérant R. Cette allonge communique au ballon par un tube T, qui conduit les vapeurs du ballon au réfrigérant et chauffe les matières contenues dans l'allonge. L'eau de condensation retombe sur la matière à épuiser, qu'elle baigne complètement et qui se trouve portée à une température voisine de l'ébullition par la vapeur du tube T.

Quant le liquide condensé recouvre complètement les matières à épuiser, un dispositif très simple, constitué par un tube *t*, recouvert d'un tube fermé par en haut et biseauté par en bas, qui repose sur du coton de verre formant siphon, aspire, sépare et

(1) Finet, constructeur, 22, rue Tournefort, Paris.

filtre le liquide, qui retombe totalement et par alternatives dans le ballon, ainsi que cela se produit avec le petit appareil à épuisement de Soxhlet.

Pour les cendres de varech, après cinq ou six siphonnements, les sels solubles sont épuisés.

Le liquide ainsi obtenu, provenant du traitement de 100 ou 200 grammes de cendres, est évaporé à sec, et le résidu est traité par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse. Les vapeurs qui se dégagent sont recueillies dans une solution de potasse.

Je n'insisterai pas sur la méthode employée pour le dosage et la séparation de ces métalloïdes ; je rappellerai seulement qu'il est utile de décomposer au moyen de l'amalgame de sodium les iodates qui auraient pu se former.

L'iode peut être précipité par l'azotate de palladium ; le brome et le chlore sont dosés par l'azotate d'argent ; puis on opère le déplacement du brome par un courant de chlore d'après les méthodes connues. Quant aux dosages de la potasse et de la soude, ils sont effectués directement sur une autre portion de la liqueur d'épuisement.

Voici les résultats obtenus sur divers échantillons d'algues exprimés p. 100 parties de cendres :

Algues riches

	A	B	C
Potasse.....	21,80	20,50	23,03
Soude......	8,13	10,18	12,18
Iode.......	0,955	1,408	0,833
Brome.....	0,314	0,423	0,282

	D	E	F
Potasse.....	17,16	17,16	8,70
Soude......	19,90	10,12	26,50
Iode.......	0,624	0,602	0,382
Brome.....	0,192	0,210	0,375

Algues pauvres.

	G	H	I
Potasse.....	16,70	10,80	18,20
Soude......	8,50	16,25	9,80
Iode.......	0,157	0,088	0,070
Brome.....	0,161	0,039	0,101

Dosage optique des sucres dans les vins.

Par M. X. Rocques.

(*Suite et fin*)

Influence de l'alcool sur le pouvoir rotatoire des sucres. — Cette influence a été signalée par divers auteurs. Bittmann (1) a trouvé que le pouvoir rotatoire d'une solution de sucre interverti est affaibli par une addition d'alcool et que l'action perturbatrice de l'alcool est augmentée par l'addition de sous-acétate de plomb.

Jodin (2) a trouvé que, si l'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse de sucre interverti, la déviation gauche est fortement diminuée et passe à droite par échauffement.

Landolt (3) a trouvé, pour la déviation d'une solution alcoolique de sucre interverti à 20 p. 100, aux différentes températures :

Températures.	Déviations.
—	—
20 degrés	— 1°9
30 —	— 0°9
38 —	0
40 —	+ 0°2
50 —	+ 1°3
60 —	+ 2°2

D'après Sickel (4) une solution de sucre interverti a donné les déviations suivantes :

Alcool p. 100.	Déviations.
—	—
0	— 5°
20	— 4°2
40	— 3°2
60	— 2°3
80	— 1°4

Borntraeger (5) a observé une diminution du pouvoir rotatoire du sucre interverti par addition d'alcool.

D'après Horsin-Déon, le sucre interverti, en solution dans l'alcool à 50°, présente un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -12°29$ et, dans l'alcool absolu, le pouvoir rotatoire du sucre interverti serait nul.

M. Pellet a publié aussi des travaux sur l'influence de l'alcool sur les propriétés optiques des sucres.

(1) *Zeits. des Vereins f. die Rübenzucker Ind.*, xxx, 875.
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, LVIII, 613.
(3) *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, XIII, 2335.
(4) *Zeits. des Vereins f. die Rübenzucker Ind.*, XXIX, 694.
(5) *Zeits. angew. Chem.* 1889, 507.

Voici quelques-unes des observations que j'ai eu l'occasion de faire sur ce sujet :

1° L'alcool n'a pas d'influence sensible sur la rotation du saccharose. Une solution de saccharose, examinée à la température de 22 degrés 5, dans un tube de 22 centimètres, a donné une déviation de + 14°30 dans l'eau et dans l'alcool à 10, 20, 30, 40 et 60°.

2° Le pouvoir rotatoire du glucose est influencé légèrement par la présence de l'alcool. C'est ainsi qu'une solution de glucose à 10,61 p. 100, examinée à la température de 22 degrés, dans un tube de 22 centimètres a donné :

Solution dans l'eau . . .	+ 12°20′
— l'alcool à 40°.	+ 12°50′

Ce qui correspond aux pouvoirs rotatoires spécifiques suivants :

$\alpha_D = +$ 52°52 dans l'eau
$\alpha_D = +$ 54°94 dans l'alcool à 40°

3° Le pouvoir rotatoire du lévulose diminue notablement au fur et à mesure que le titre alcoolique du liquide augmente.

Voici, par exemple, le pouvoir rotatoire spécifique observé en opérant à la température de 18 degrés sur une solution à 10 p. 100 de lévulose :

Alcool p. 100.	α_D
0	— 91°3
20	— 85°9
40	— 80°0
60	— 73°8

Comme on le voit, la diminution du pouvoir rotatoire est très sensiblement proportionnelle à l'élévation du titre alcoolique, et, par la représentation graphique, on obtient presque une ligne droite.

La diminution du pouvoir rotatoire par degré d'alcool est (1), dans les conditions de température ci-dessus, de :

0,270	de 0 à 20	p. 100 d'alcool
0,296	— 20 à 40	—
0,310	— 40 à 60	—

Ces chiffres montrent que, lorsqu'on opère sur des vins de liqueur, qui renferment à la fois une forte proportion de sucre et d'alcool, l'observation polarimétrique peut donner lieu à des

(1) En degrés de cercle et fractions décimales de degré.

erreurs notables, si l'on n'a pas soin d'éliminer au préalable l'alcool, ou si l'on ne tient pas compte, dans les calculs, de la modification qu'il fait subir au pouvoir rotatoire.

En voici un exemple : j'ai pris une mistelle blanche renfermant environ 200 grammes de sucre, et dans laquelle il y avait, à peu près, autant de lévulose que de glucose. J'en ai chassé l'alcool par évaporation, puis j'ai préparé des solutions à divers titres alcooliques, contenant, les unes 200 grammes de sucre par litre, et les autres 100 grammes. Voici les déviations observées :

Alcool p. 100	Solution à 200 gr. de sucre de raisin par litre	Solution à 100 gr. de sucre de raisin par litre
0	— 7°35′	— 3°32′
5	— 7°26′	— 3°24′
10	— 7°11′	— 3°15′
20	— 6°36′	— 2°56′

CONCLUSIONS. — *Dosage du sucre dans les vins liquoreux.* — Voici les conclusions qu'on peut tirer des faits ci-dessus, et l'application qu'on peut en faire au dosage des sucres dans les vins liquoreux :

1° Il faut éliminer l'alcool par concentration du vin au bain-marie.

2° Il faut, pour opérer la défécation, employer le minimum de sous-acétate de plomb possible et s'assurer que la liqueur filtrée a conservé une réaction nettement acide.

Pour effectuer le dosage des sucres dans un vin liquoreux, on en concentre 100 cc. dans une capsule placée au bain-marie, jusqu'à ce qu'il soit réduit à 50 cc. environ. On verse le liquide refroidi dans un ballon jaugé de 100 cc. ; on rince la capsule avec 30 cc. d'eau environ ; on ajoute de 4 à 7 cc. de sous-acétate de plomb (cette dose est, en général, suffisante) ; on complète à 100 cc. ; on agite et on filtre ; on s'assure que le liquide filtré présente une réaction acide ; on prend la température de ce liquide et sa déviation à la lumière jaune au tube de 20 centimètres ; on y dose ensuite le sucre réducteur total au moyen de la liqueur cupropotassique. (On s'assure qu'il n'y a pas de saccharose en intervertissant une partie du liquide et dosant à nouveau les sucres réducteurs. S'il y avait du saccharose, il faudrait faire, au préalable, l'inversion par l'acide acétique, avant de prendre le pouvoir rotatoire).

Soit : x, la teneur en glucose par litre.
y, la — lévulose —

R, le pouvoir rotatoire observé dans les conditions ci-dessus, et exprimé en degrés du cercle et fractions décimales du degré.

P, le poids total des sucres réducteurs par litre.

m, un coefficient variable avec la température.

La teneur en glucose et lévulose par litre sera donnée par les formules :

$$x = \frac{R + mP}{0{,}106 + m}$$

$$y = P - x.$$

Voici les valeurs de *m*, qui expriment la fraction $\frac{a_D\, l}{v}$ (a_D, pouvoir rotatoire spécifique du lévulose variant avec la température ; $l = 2$, longueur en décimètres du tube de polarisation ; $v = 1000$, volume du liquide) :

Valeurs de *t*	Valeurs de *m*
10 degrés	0,1916
15 —	0,1860
25 —	0,1748
30 —	0,1692

Ces valeurs de *m* ont été calculées au moyen de la formule de MM. Jungfleisch et Grimbert :

$$a_D = -101°38 - 0{,}56\,t + 0{,}108\,(p - 10), \text{ en prenant } p = 10.$$

Pour l'usage, on établit un graphique des valeurs de *m*, en prenant comme abcisses les températures et, comme ordonnées, les valeurs de *m*. Il suffit de marquer la valeur de *m* à 10 et à 30 degrés et de joindre ces deux points par une ligne droite.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Titrage de l'iodure de potassium. — M. VINCENT (*Bulletin de la Société des pharmaciens de la Côte-d'Or*, 1899). — La méthode que propose M. Vincent est une modification de celle de Berthet. M. Vincent opère en liqueur étendue, de façon à maintenir l'iode en solution ; il emploie l'acide iodique en excès ; il verse la solution iodée dans celle d'hyposulfite ; enfin, il additionne de bicarbonate de potasse la solution d'hyposulfite, de manière à empêcher l'oxydation de l'hyposulfite par l'acide iodique en excès.

› mode opératoire est le suivant :
ıire dissoudre 1 gr. de l'iodure à essayer dans 1 litre d'eau dis-
e ; faire dissoudre, d'autre part, 2 gr. d'acide iodique dans
tre d'eau distillée ; mélanger 100 cc. de chacune de ces
tions ; prendre 5 ou 10 cc. d'une solution titrée contenant
. 48 d'hyposulfite de soude et 2 gr. de bicarbonate de potasse
r 100 ; verser goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée,
iqueur iodée dans la solution d'hyposulfite, jusqu'à légère
te jaune.

---

léthode rapide d'analyse du lait. — M. GUILLOT
'letin des sciences pharmacologiques d'avril 1900). — La méthode
propose M. Guillot comprend une série d'opérations qui ne
›rent guère de celles qui caractérisent les procédés connus ;
ui distingue cette méthode, c'est le dispositif adopté par l'au-
'.

. Guillot prend un petit entonnoir, dont il garnit la douille
ı tampon de coton ; il place sur cet entonnoir deux filtres en
ier de Duren, de 9 centimètres de diamètre, et placés l'un
s l'autre ; il lave ces filtres avec la ligroïne, puis avec l'eau
illée bouillante ; il les fait sécher à l'étuve ; il recouvre l'en-
ıoir d'un verre de montre, et, après refroidissement sous le
ıiccateur, il pèse l'ensemble de l'appareil sur une balance de
:ision sensible au dixième de milligramme.

'ensité. — Il mesure, avec une pipette spéciale, 2 cc. de lait,
l verse sur les filtres ; il recouvre rapidement avec le verre
nontre, et il pèse de nouveau ; en divisant par 0.99916 (densité
'eau à 15 degrés) la moitié du poids ainsi obtenu, on a la den-
du lait à 15 degrés.

'xtrait sec. — M. Guillot porte l'appareil à l'étuve à 95 degrés,
ès avoir ajouté sur les parois des filtres 6 gouttes environ
:ide acétique dilué ; la dessiccation est rapide ; il pèse l'appa-
après refroidissement sous le dessiccateur. La différence en-
le poids trouvé et le poids de l'appareil vide représente le poids
'extrait sec.

'eurre. — L'auteur lave l'extrait sec à la ligroïne, jusqu'à ce
le dissolvant qui s'écoule, reçu dans une capsule de verre,
ɔandonne plus de résidu ; il sèche à l'étuve et pèse après re-
dissement. La différence avec la pesée précédente représente
ıoids du beurre.

ıactose et sels solubles. — M. Guillot lave à l'eau bouillante les
'es, qui sont débarrassés de la matière grasse ; il reçoit les
x de lavage dans une éprouvette graduée de 50 cc., jusqu'à ce
il ait obtenu 23 cc. ; il dessèche les filtres et pèse ; il a ainsi
ıoids du lactose et des sels solubles.

'autre part, il ajoute aux 23 cc. de liqueur 2 cc. d'extrait de

saturne dilué au dixième ; il agite et filtre ; dans le filtratum il dose le glucose par le polarimètre ou par la liqueur de Fehling ; il a ainsi le poids du lactose, ce qui lui permet de connaître le poids des sels solubles.

Cendres. — M. Guillot obtient le poids des cendres totales du lait en calcinant les filtres dans une capsule de platine tarée ; il diminue du poids obtenu le poids des cendres des filtres et il ajoute le poids des sels solubles précédemment calculé.

Matières albuminoïdes totales. — M. Guillot calcule le poids des matières albuminoïdes totales (caséine, albumine et lactoprotéine) en retranchant du poids de l'extrait la somme des poids du beurre, du lactose et des cendres.

Ce qu'il y a d'original dans cette méthode, c'est que M. Guillot opère avec 2 cc. de lait, ce qui présente un avantage quand on a peu de lait à sa disposition, comme c'est le cas pour le lait de femme ; d'autre part, le procédé est rapide ; avec les deux filtres, les surfaces d'évaporation sont multipliées, ce qui rend la dessiccation rapide ; le même avantage se retrouve lorsqu'il s'agit d'épuiser le contenu du filtre avec les dissolvants successivement employés.

Les pesées sont exactes et faciles, parce que la substance est renfermée en vase clos, le verre de montre et le tampon d'ouate fermant hermétiquement l'entonnoir.

M. Guillot a comparé les résultats obtenus par son procédé à ceux que donne le procédé d'Adam ; ces résultats, calculés pour un litre de lait, sont consignés dans le tableau suivant :

	Procédé Guillot	Procédé Adam
	—	—
Beurre	37 gr. 2	37 gr. 1
Lactose	49 — 257	48 — 739
Cendres	8 — 0.	7 — 36
Caséine }		35 — 76
Albumine }	37 — 993	3 — 00
Lactoprotéine }		
Pertes	0 — 000	0 — 441
Extrait sec	132 gr. 450	132 gr. 400

On voit que les chiffres sont à peu près concordants pour l'extrait sec, le beurre et le lactose.

La méthode d'Adam donne un chiffre de caséine un peu trop fort, car la caséine renferme des sels insolubles ; au contraire, le chiffre de l'albumine est un peu faible, car le liquide privé d'albumine précipite ensuite par le réactif d'Esbach, ce qui indique la présence de la lactoprotéine. Pour ces raisons, M. Guillot préfère indiquer le poids des matières albuminoïdes totales par différence des autres éléments dosés séparément.

D'autre part, lorsqu'on fait les cendres sur le résidu de 10 cc.

e lait, l'opération est longue, et l'on risque d'avoir une perte ar volatilisation des chlorures, si l'on dépasse la température u rouge sombre ; M. Guillot ne peut avoir de perte dans le dosage es cendres par son procédé, puisqu'il dose séparément les sels olubles et insolubles et que l'opération de la calcination ne porte ue sur les sels insolubles.

Ces considérations expliquent, d'une part, pourquoi le chiffre es matières albuminoïdes diffère légèrement des résultats ob- enus avec la méthode d'Adam, et, d'autre part, pourquoi le hiffre exprimant le poids des cendres est légèrement plus fort ue celui obtenu par l'incinération directe.

Dosage de l'antipyrine par l'iode. — M. BOUGAULT, *Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1900). — Nous vons publié dans ce Recueil (année 1898, page 124) le procédé ndiqué par M. Bougault pour le dosage de l'antipyrine par l'iode ; réciproquement, procédé qui consiste à faire réagir l'iode en olution alcoolique sur l'antipyrine également dissoute dans alcool à 95°, en présence du sublimé dissous lui aussi dans l'al- ool à 95° ; on verse la solution d'iode dans le mélange de la so- ution d'antipyrine et de la solution du sublimé, et on s'arrête orsque la liqueur prend une couleur jaune persistante, due à un xcès d'iode.

Le composé de l'antipyrine qui prend naissance dans la réac- on est la monoïodantipyrine ; il se forme en même temps des ombinaisons très complexes d'iodantipyrine avec les sels mer- uriques.

Si l'on opère en solutions plus concentrées que celles indiquées ar M. Bougault, et si l'on fait la réaction à chaud, on obtient, près refroidissement, un composé cristallisé, d'un blanc légère- ient jaunâtre, ayant pour formule :

$$(C^{11}H^{11}IAz^{2}O^{4})^{4},HgCl^{2},HgI^{2},2HCl.$$

Il résulte de cette formule que 3 molécules de sublimé entrent n réaction avec 4 molécules d'antipyrine.

M. Bougault a essayé de n'employer que 2 molécules de su- limé pour 4 molécules d'antipyrine, et les résultats obtenus ont té différents : l'absorption de l'iode a lieu dans les mêmes pro- ortions, mais elle est plus lente, et le composé résultant de la éaction est de couleur jaune vif ; sa formule est :

$$(C^{11}H^{11}IAz^{2}O^{4})^{2},HgI^{2},HCl$$

n peut doubler cette formule pour montrer l'analogie avec la récédente et on a alors : $(C^{11}H^{11}IAz^{2}O^{4})^{4},HgI^{2},HgI^{2},2HCl$.

Si l'on prend moins de 2 équivalents de sublimé, l'absorption e l'iode est incomplète.

L'ensemble de ces expériences a permis à M. Bougault d'ex-

pliquer de la façon suivante la réaction qui sert de base au dosage : lorsqu'on fait agir molécule à molécule l'iode sur l'antipyrine, en présence du sublimé en solution alcoolique, tout se passe comme si l'antipyrine fixait d'abord l'iode, pour donner un produit d'addition instable qui perdrait 1 molécule de HI pour donner la monoïodantipyrine ; cet HI décomposerait alors une quantité correspondante de sublimé en donnant HgI^2 et HCl.

Par le procédé de M. Bougault, on peut doser l'antipyrine dans l'hypnal (chloral-antipyrine) et dans la salipyrine (salicylate d'antipyrine), attendu que l'iode n'est pas absorbé par le chloral d'une part, et qu'il n'est absorbé par l'acide salicylique qu'après un temps assez long ; mais ce procédé n'est pas applicable à la diantipyrine-méthane, ainsi que l'a montré M. Patein. Il en est de même pour les corps dans lesquels l'antipyrine est combinée ou mélangée avec des phénols, des amines aromatiques, des carbures térébenthéniques ou tout autre composé susceptible d'absorber de l'iode en solution alcoolique en présence du sublimé.

Nouvelle méthode pour la recherche et le dosage de petites quantités d'iodoforme. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de novembre 1899). — Pour rechercher de faibles quantités d'iodoforme, on peut examiner au microscope le résidu de l'évaporation d'une liqueur éthérée et caractériser les cristaux jaunes hexagonaux de l'iodoforme ; on peut encore traiter la substance examinée par la potasse et l'aniline ; si la substance contient de l'iodoforme, il se forme de la phénylcarbylamine reconnaissable à son odeur pénétrante.

On a aussi la faculté de recourir à la réaction de Lutsgarten, pour laquelle on prépare une solution de 10 centigr. de résorcine dans 5 cc. d'alcool, à laquelle on ajoute un petit morceau de sodium métallique ; on verse 5 gouttes de cette solution (qui doit être verte) dans un vase contenant l'extrait éthéré d'iodoforme, et on chauffe à siccité, au bain-marie ; l'iodoforme donne une coloration rouge cerise qui disparait lorsqu'on ajoute de l'eau et HCl, pour reparaître au contact des alcalis.

Cette réaction de Lutsgarten est compliquée et inapplicable au cas où l'on a à rechercher l'iodoforme en solution dans un liquide miscible à l'éther.

La méthode que propose M. Denigès consiste dans la propriété que possède l'iodoforme de donner à froid, avec la diméthylaniline, une coloration jaune très intense, qui devient violette par la chaleur.

On opère de la manière suivante : 1° si l'iodoforme peut être séparé par l'éther de la substance avec laquelle il est mélangé, on évapore l'éther à siccité, et on ajoute au résidu 3 à 4 gouttes

de diméthylaniline ; le mélange prend immédiatement une teinte jaune très manifeste, s'il y avait des traces seulement d'iodoforme dans l'extrait éthéré. On chauffe ensuite le liquide dans un tube, au voisinage de l'ébullition ; le mélange se fonce ; on laisse refroidir ; on étend avec un peu d'alcool et on obtient un liquide qui paraît rouge par transmission et violet par réflexion, si la quantité d'iodoforme est notable, et seulement violet, même par transmission, si cette dose est faible.

Ce liquide violet présente un spectre d'absorption fort net, même après une très grande dilution ; ce spectre consiste en une bande couvrant tout le jaune et la moitié du vert, avec un maximum d'absorption près du rouge.

Avec une solution très étendue, ce spectre se réduit à une bande étroite au niveau de la raie D.

On peut ainsi déceler jusqu'à 1/10 de milligr. d'iodoforme ; l'aniline donne une réaction moins sensible que la dimétylaniline ; la sensibilité ne dépasse pas 1/2 milligr. d'iodoforme. La coloration obtenue avec l'aniline n'est pas violette ; elle est rouge carmin et présente le spectre d'absorption de la fuchsine ordinaire, c'est-à-dire, en liqueur étendue, une bande d'absorption entre le jaune et le vert, et une autre bande plus atténuée entre le vert et le bleu.

2° Si l'iodoforme est dissous dans un liquide miscible à l'éther, on prend dans un tube 4 à 5 gouttes de ce liquide, et on ajoute une égale quantité de diméthylaniline ; immédiatement, le mélange prend une teinte jaune dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'iodoforme. Cette première indication est confirmée en chauffant, comme il est dit plus haut, et ajoutant de l'alcool ; on observe une coloration violette et le spectre qui lui correspond.

Pour le dosage colorimétrique de petites proportions d'iodoforme, on pourrait utiliser, soit la transformation de ce corps en méthylfuchsine, soit la coloration jaune qu'il communique à froid à la diméthylaniline.

Ce dernier moyen est préférable, à condition d'opérer à l'abri des rayons solaires directs ; on prend, comme terme de comparaison, une solution titrée d'iodoforme dans la diméthylaniline. Quant à l'iodoforme à doser, on dissout son extrait éthéré dans l'éther, ou bien, s'il est déjà dissous dans le gaïacol ou l'eucalyptol, on étend un poids connu de ces solutions avec neuf fois leur poids de diméthylaniline, et on procède au dosage avec un colorimètre.

Nouvelle réaction colorée de la tyrosine. — M. DENIGÈS (*Comptes rendus* du 26 février 1900). — La tyrosinase (suc glycériné de *Russula delica*) donne, d'après les recherches de M. Bourquelot, une coloration caractéristique avec la tyrosine ;

comme on ne peut pas se procurer facilement de la tyrosinase, M. Denigès a recherché une autre réaction colorée ; le réactif dont il se sert est l'aldéhyde en solution alcoolique en présence de l'acide sulfurique.

Voici comment opère M. Denigès : il prend dans un tube 2 cc. de SO^4H^2 pur ; il ajoute de 3 à 5 gouttes d'une solution de 5 cc. d'aldéhyde ordinaire dans 10 cc. d'alcool à 90°, en ayant soin d'ajouter la solution aldéhydique goutte à goutte, avec un intervalle de plusieurs secondes entre chaque goutte, et en agitant le tube. Lorsque le mélange est effectué, M. Denigès ajoute une ou deux gouttes de la solution contenant la tyrosine ; il se produit immédiatement une teinte groseille plus ou moins intense, suivant la quantité de tyrosine contenue dans la solution. Cette réaction est sensible même avec deux gouttes d'une solution ne contenant que 10 centigr. de tyrosine par litre.

On peut, avec le réactif sulfoaldéhydique, doser colorimétriquement la tyrosine, en se servant, comme moyen de comparaison, d'une solution titrée de tyrosine. Ce réactif peut servir à rechercher et doser la tyrosine, soit en solution aqueuse, soit dans les liquides de la digestion pancréatique, car il est sans effet sur les matières albuminoïdes et les peptones.

Compte rendu du Congrès tenu à Copenhague, en 1899, par l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux *(Suite et fin)* (1). — *Influence des eaux en tannerie.* — M. Nihoul, professeur à l'Ecole de tannerie de Liège, a analysé les eaux des diverses régions de la Belgique où il existe des tanneries, et il a constaté que, avec les eaux douces, comme avec les eaux calcaires, limoneuses ou salées, les cuirs sont d'égale qualité ; il admet donc qu'on a exagéré l'importance de la composition des eaux en tannerie.

M. Paessler pense que la température des eaux peut exercer une influence.

M. F. Jean demande à M. Nihoul s'il a des renseignements sur le mode de dépoilage employé dans les tanneries belges ; ces renseignements seraient intéressants, car, si l'on peut admettre que la composition des eaux exerce peu d'influence lorsqu'il s'agit du travail de rivière des peaux dépoilées à l'échauffe ou aux sulfures alcalins, il semble qu'il n'en doit pas être de même pour les peaux traitées dans les pelains de chaux, car les eaux calcaires n'ont guère d'aptitude à dissoudre la chaux restant dans les peaux au sortir des pelains.

M. Nihoul ne connaît pas les procédés sur lesquels M. F. Jean désire être renseigné.

Emploi de l'acide hydrofluosilicique comme antiseptique des jus

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 57, 95, 148 et 188.

tannants. — M. F. Jean lit un travail de M. Bruel sur l'emploi de l'acide hydrofluosilicique comme antiseptique des jus tannants. (Ce travail a paru dans les *Annales de Chimie analytique*, 1899, p. 301).

Analyse des huiles et des matières grasses. — Cette importante question sera étudiée lors du prochain Congrès.

Analyse des dégras. — M. F. Jean demande à présenter quelques observations relativement aux analyses de dégras et à la manière d'exprimer les résultats de l'analyse. Il a été chargé personnellement d'une contre-expertise dans une circonstance où les dégras objet du litige avaient été analysés à Vienne et à Berlin.

Dans ces analyses, les chimistes de Vienne et de Berlin ont exprimé l'acidité libre en acide sébacique. M. F. Jean demande si c'est par suite d'une convention ignorée de lui que ces chimistes ont ainsi procédé. A ce propos, il fait observer que l'acide sébacique est un produit de décomposition de l'acide oléique ; de plus, les échantillons de dégras qu'il a examinés contenaient seulement 0,8 p. 100 d'acides gras solubles dans l'eau bouillante ; l'acide sébacique étant soluble dans l'eau bouillante, on doit conclure que les dégras ne contiennent pas d'acide sébacique.

M. Procter répond qu'il n'a été pris dans aucun Congrès antérieur aucune résolution concernant l'expression de l'acidité en acide sébacique.

M. F. Jean estime que, l'acidité libre du dégras étant constituée par des acides gras liquides divers, où domine l'acide oléique, il serait plus logique d'exprimer cette acidité mixte en acides gras liquides, en prenant pour poids moléculaire moyen 282. Dans ce cas, 10 cc. d'alcali normal décime correspondraient à 2 gr. 82 d'acides gras liquides.

Il fait ensuite observer que la méthode employée pour la détermination des acides gras libres doit être bien imparfaite, puisque, dans le même échantillon, on a trouvé à Vienne 45 p. 100 d'acide sébacique, alors que le laboratoire de Berlin n'en a trouvé que 20 p. 100.

La même observation peut être faite en ce qui concerne le dosage du dégragène : 2,59 p. 100 à Vienne ; 0.89 p. 100 à Berlin ; 0.302 p. 100 dans le laboratoire de M. F. Jean. Ces différences notables tiennent, sans doute, à la méthode employée ; à l'étranger, on emploie la méthode Simand, qui dose, comme dégragène et avec le dégragène, les huiles oxydées.

Etant donné qu'on prépare actuellement beaucoup de dégras artificiels obtenus avec des huiles oxydées, M. F. Jean estime qu'il y aurait grand intérêt, dans les analyses de dégras, à faire le départ des huiles oxydées et du dégragène, tel qu'on le rencontre dans les dégras de peaux, en ayant recours au procédé qui lui a servi pour isoler le dégragène des dégras et de certaines huiles de poisson.

M. Kathreiner ne croit pas que le dégragène joue un rôle important dans la composition des dégras.

M. F. Jean ne partage pas cette opinion ; à ses yeux, les huiles oxydées jouent le même rôle que le dégragène au point de vue du graissage des cuirs, mais le dégragène a une composition particulière qui permet de le distinguer des huiles oxydées artificiellement, et le dosage de ce corps fournit un moyen de reconnaître un dégras de peau d'un dégras artificiel, ce qui offre un certain intérêt.

M. Procter croit que le dégragène et les huiles oxydées sont semblables.

M. F. Jean dit que Simand a signalé, dans le dégragène, la présence de corps azotés, alors qu'on n'en rencontre pas dans les huiles oxydées. Dès qu'il a eu connaissance du travail de M. Simand, il a constaté la présence de matières azotées dans le dégragène extrait du dégras de peaux, et il vérifiera l'observation de Simand par de nouvelles analyses.

Invité à indiquer le procédé qu'il emploie pour le dosage du dégragène et des huiles oxydées, M. F. Jean donne les explications suivantes : l'huile du dégras est saponifiée par la soude ; la solution savonneuse est décomposée par HCl en excès, en présence de l'éther de pétrole, dans lequel les huiles oxydées et le dégragène sont insolubles, alors que les acides gras des huiles et les huiles minérales s'y dissolvent.

Pour le dosage du dégragène, il saponifie une nouvelle prise d'huile et en précipite la solution savonneuse par du sel marin en excès ; il laisse refroidir ; il filtre, pour séparer le savon insolubilisé, et la liqueur filtrée, acidulée par HCl, est portée à l'ébullition ; le dégragène mis en liberté est desséché et pesé. En retranchant le poids du dégragène du poids des matières insolubles dans l'éther de pétrole, trouvées dans le premier essai, on a, par différence, le poids des huiles oxydées.

FERDINAND JEAN.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'or et du platine. — M. E. PRIWOZNIK (*Engineer and Mining Journal*, 1899, p. 639). — Dans les Monnaies, les déchets d'or contenant du platine sont traités séparément : pour le traitement d'un assez gros stock, l'auteur préconise la méthode suivante :

Les morceaux sont mis à digérer avec AzO^3H ($D = 1,199$), jusqu'à ce que presque tout l'argent soit dissous; une petite quantité du platine se dissout aussi sous forme de nitrate double d'argent et de

platine. Le résidu est lavé et mis en digestion avec une eau régale, composée de 100 parties d'HCl concentré, 43 parties d'AzO^3H concentré et 143 parties d'eau. La solution d'or est décantée, et le chlorure d'argent formé est enlevé au moyen de l'ammoniaque diluée. On traite de nouveau par l'eau régale. On répète six fois successives les mêmes opérations avec l'eau régale et l'ammoniaque, et le résidu métallique est considéré comme du platine pur. La solution acide contenant l'or est évaporée avec un excès d'HCl jusqu'à cristallisation. On redissout le chlorure d'or et on sépare la petite quantité de platine mélangée par addition de chlorure d'ammonium. L'or est finalement précipité par le sulfate ferreux.

Les déchets à traiter contenaient 28.05 p. 100 d'or, 10,56 p. 100 d'argent, 45,46 p. 100 de platine et 15,93 p. 100 de cuivre. Si les métaux sont sous forme d'alliage, il est nécessaire de fondre avec 3 parties de plomb, ou mieux de zinc. On granule, on enlève le zinc par SO^4H^2, et les métaux précieux restant sont traités par la méthode précédente. P. T.

Dosage de l'or et de l'argent dans les produits cuprifères. — M. L. D. GODSHALL (*Eng. and Mining Journ.*, 1900, p. 228). — On prend 0,4 à 4 *Assay-ton* du produit à analyser (cette quantité dépend de la teneur présumée en or et argent). On dissout dans AzO^3H dilué, en ajoutant en même temps une petite quantité de SO^4H^2. On ajoute AzO^3H par petites portions successives. Quand la dissolution du cuivre est complète, on évapore pour chasser AzO^3H ; on laisse refroidir et on dilue avec de l'eau chaude ; on fait passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré. Le principe de cette opération est de précipiter suffisamment de sulfure de cuivre pour assurer la précipitation complète de l'argent et l'entraînement de l'or non dissous.

La solution est ensuite filtrée. Le précipité est desséché, calciné doucement dans un scorificateur, puis scorifié suivant la méthode ordinaire.

Dans le filtrat obtenu précédemment, on peut rechercher l'argent avec une goutte d'HCl.

Cette méthode mixte a pour but, comme celles actuellement connues, d'enlever la plus grande partie du cuivre, qui est gênante pour la coupellation et qui donne lieu à de fortes pertes en métaux précieux ; mais, à notre avis, elle ne possède aucun avantage sur la méthode consistant à précipiter l'argent par un chlorure soluble ou HCl et à entraîner la totalité des métaux précieux par un sel de plomb, filtrer et coupeller. P. T.

Dosage et séparation de l'arsenic et de l'antimoine. — MM. BECK et FISHER (*The Analyst*, 1900, p. 27). — Les auteurs ont essayé les différentes méthodes proposées jus-

qu'à ce jour pour le dosage et la séparation de l'arsenic et de l'antimoine dans leurs minerais, afin de déterminer qu'elle était la méthode la plus exacte et la plus pratique.

La méthode de Pearson, qui consiste à fondre le minerai avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, puis à précipiter l'arsenic à l'état d'arséniate d'argent et à titrer celui-ci, après dissolution dans AzO^3H, par le sulfocyanure, en employant l'alun de fer comme indicateur, donne des résultats généralement trop faibles.

Si l'on traite le minerai, avant fusion, par AzO^3H fumant, en évaporant plusieurs fois à sec, et si l'on opère comme précédemment, les résultats sont encore trop faibles, ce qui est fort probablement dû à une volatilisation partielle de l'arsenic.

La fusion avec le mélange de carbonate et nitrate, faite dans un creuset entouré de nitrate fondu, donne bien des résultats exacts, mais cette méthode est fort ennuyeuse et beaucoup trop longue.

La méthode de Fischer, qui consiste à traiter le minerai par HCl et le chlorate de potasse, puis à distiller l'arsenic en présence du sulfate ferreux, et à précipiter dans le liquide distillé l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, donne bien des résultats exacts, mais cette méthode est également trop longue.

La méthode de Pattinson, qui consiste à attaquer le minerai par le mélange d'HCl et de chlorate de potasse, puis à réduire l'arsenic par le chlorure stanneux et à précipiter par l'hydrogène sulfuré, est exacte et rapide; si l'on titre le sulfure arsénieux au moyen de l'iode ; mais si l'on pèse celui-ci, les résultats sont moins satisfaisants, à cause du soufre libre qui peut y être contenu.

Pour le dosage de l'antimoine, le procédé au sulfure donne des résultats trop élevés ; le procédé à l'oxyde donne des résultats trop faibles, probablement à cause des pertes occasionnées dans le traitement du sulfure par AzO^3H.

La méthode de Jannash, pour transformer le sulfure d'antimoine en oxyde, est meilleure, mais elle demande beaucoup de temps et met en liberté une quantité de soufre qui doit être entièrement éliminée par calcination.

Le procédé de Weller, qui consiste à fondre le minerai avec de la soude caustique, à dissoudre le métaantimoniate formé dans HCl et le chlorate, puis à précipiter par l'hydrogène sulfuré, à redissoudre le sulfure précipité en présence d'acide sulfureux et à titrer avec l'iode en solution bicarbonatée et tartrique, comme l'indique Mohr, donne d'excellents et de rapides résultats.

H. C.

Dosage des persulfates alcalins et de l'eau oxygénée par l'acide arsénieux. — M. GRUTZENER (*Archiv der Pharmacie*, 1899, p. 705). — Les persulfates alcalins n'ayant

de valeur que par la quantité d'oxygène qu'ils peuvent céder, M. Grutzener se sert de l'acide arsénieux pour doser cette quantité ; il chauffe, à cet effet, les persulfates en solution alcaline ou ammoniacale avec l'acide arsénieux, qui se transforme en acide arsénique, tandis que les persulfates sont ramenés à l'état de sulfates. On opère de la manière suivante : on prend 0 gr. 30 du persulfate à essayer, qu'on ajoute dans 50 cc. d'une solution d'acide arsénieux à 4 gr. 95 par litre ; après addition de quelques grammes de lessive de soude, on chauffe à l'ébullition ; après refroidissement, on neutralise par l'acide sulfurique, qu'on ajoute en léger excès ; on sursature par le carbonate de potasse et on dose l'acide arsénieux non transformé au moyen d'une solution d'iode décinormale.

Pour le dosage de l'eau oxygénée, on en prend 1 cc., qu'on étend de 10 cc. d'eau distillée, et on opère sur ce mélange comme pour les persulfates.

Dosage direct de l'alumine en présence du fer, du manganèse, du calcium et du magnésium. — MM. HESS et CAMPBELL (*Journ. of amer. chem. Soc.*, 1899, p. 776). — La phénylhydrazine précipite l'aluminium à l'état d'hydroxyde, sans que la moindre trace du précipité se redissolve dans un excès de réactif. De plus, ce réactif agit comme réducteur sur les combinaisons ferriques ; il joue donc un double rôle dans la séparation du fer d'avec l'aluminium. La substance est dissoute dans HCl, et, à 250 cc. environ de la solution chauffée à ébullition, on ajoute de l'ammoniaque diluée, et ensuite, goutte à goutte, et jusqu'à décoloration, une solution neutre et saturée de bisulfite ammonique, obtenue en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'ammoniaque diluée de moitié.

Le fer est complètement réduit, et la solution chaude est additionnée de 1 ou 2 cc. de phénylhydrazine, qui précipite l'aluminium. Le précipité d'hydrate et de phosphate d'alumine est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chaude contenant une petite quantité de bisulfite de phénylhydrazine, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'agissent plus sur le sulfure ammonique. On dessèche et on calcine ce précipité, qui contient le phosphore à l'état d'anhydride phosphoreux, ce dont il faut tenir compte.

Le chrome est aussi précipité quantitativement par la phénylhydrazine et peut être ainsi séparé du fer. Le calcium, le magnésium, le cobalt et le nickel ne sont pas précipités. Le fer est dosé dans la liqueur par le sulfure ammonique. G. S.

Dosage électrolytique du manganèse dans ses minerais. — M. A. HIORNS (*Chemical News*, 1900, p. 15). — La solution acide de 0 gr. 05 de minerai est électrolysée à chaud, et

le manganèse qui se dépose au pôle positif, sous forme de bioxyde, est converti par calcination en oxyde salin Mn^3O^4, que l'on pèse.

L'acide employé pour l'attaque est AzO^3H, et la solution est placée dans une capsule de platine préalablement tarée ; une spirale en fil de ce même métal est mise en contact avec la surface du liquide. La capsule est réunie avec le pôle positif d'une pile Bunsen, et la spirale avec le pôle négatif.

La capsule est placée sur un bain-marie, et, une fois le liquide échauffé, on fait passer le courant, en maintenant autant que possible la température à 60 degrés. La seule recommandation à faire est de veiller à ce que la solution, pendant l'électrolyse, reste fortement acide, et d'ajouter, pour cela, s'il est nécessaire, quelques gouttes d'AzO^3H.

Tout le manganèse est déposé au bout de douze heures ; dans la majorité des cas, dix heures peuvent cependant suffire, mais le courant maintenu pendant la première période de temps indiqué donne plus de sécurité pour un dépôt complet.

Après avoir supprimé le courant, on lave à l'eau le bioxyde de manganèse formé, on sèche et on calcine pour le transformer en Mn^3O^4. H. C.

Dosage des acides sulfhydrique, sulfureux et hyposulfureux. — M. W. FELD (*Chemical News*, janvier 1900, p. 40). — Les méthodes décrites dans cette note sont applicables à tous les sels alcalins ou alcalino-terreux des acides mentionnés plus haut.

Sulfures. — Les sulfures alcalins ou alcalino-terreux donnent de l'acide sulfhydrique lorsqu'on les fait bouillir avec une solution concentrée de chlorure de magnésium dans une atmosphère de CO^2.

L'échantillon en poudre, humecté d'eau, est placé dans une fiole conique de 300 cc. de capacité, fermée au moyen d'un bouchon de caoutchouc muni de deux trous. Dans l'un des trous passe la tige d'un entonnoir à robinet qui descend jusqu'au fond de la fiole ; dans le second trou, est placé un tube à dégagement pour le gaz qui est en communication avec une série de quatre flacons laveurs. Le quatrième flacon laveur est réuni avec une grande bouteille de 10 litres qui sert d'aspirateur. La partie supérieure du robinet est fermée avec un bouchon dans lequel est assujetti un tube en communication avec la source de CO^2. Ce gaz doit être suffisamment purifié pour ne pas avoir la moindre action sur une solution titrée d'iode. Le premier flacon laveur est vide ; le second et le troisième contiennent une quantité connue de liqueur d'iode, plus que suffisante pour absorber l'hydrogène sulfuré dégagé ; le quatrième flacon est rempli d'une solution d'hyposulfite de soude, destinée à arrêter les quelques traces d'iode qui pourraient être entraînées sous l'influence du courant de CO^2.

On fait d'abord passer dans l'appareil environ 1 litre de CO^2 pour éliminer l'air. On ferme le robinet du tube à entonnoir ; on enlève le bouchon qui ferme la partie supérieure, et on verse dans l'entonnoir 20 cc. d'une solution à 25 p. 100 de chlorure de magnésium. On replace le bouchon, et on ouvre le robinet de l'entonnoir, pour faire écouler le chlorure de magnésium sur l'échantillon à analyser. On chauffe lentement jusqu'à ébullition, tandis que passe le courant de CO^2 avec une vitesse de 10 litres en trois quarts d'heure. L'opération est généralement terminée au bout du cinquième litre. Les flacons laveurs sont détachés les uns des autres ; les liquides du deuxième et du troisième sont réunis, ainsi que l'eau distillée qui sert à leur lavage ; puis on titre l'excès d'iode.

Les réactions sont les suivantes :

$$BaS + MgCl^2 + CO^2 + H^2O = BaCl^2 + MgCO^3 + H^2S$$
$$H^2S + 2I = 2HI + S$$

Sulfites. — On procède pour les sulfites comme précédemment, mais en remplaçant le chlorure de magnésium par HCl.

Hyposulfites. — Les hyposulfites donnent toujours une petite quantité d'hydrogène sulfuré lorsqu'on les traite par HCl ; la méthode suivante donne des résultats plus exacts :

On transforme, d'abord, l'hyposulfite en tétrathionate par titrage avec une solution d'iode. La solution de tétrathionate est étendue avec 50 cc. d'eau et transvasée dans une fiole avec un excès d'aluminium en feuilles ; on traite ensuite à froid par HCl dilué, dans une atmosphère de CO^2. La réduction du tétrathionate en hydrogène sulfuré est quantitative :

$$Na^2S^4O^6 + 20HCl + 6Al = 2NaCl + 3Al^2Cl^6 + 6H^2O + 4H^2S$$

Hyposulfites en présence de sulfites. — Cette détermination est faite suivant la méthode indiquée pour les hyposulfites; le titrage à l'iode transforme le sulfite en sulfate, lequel n'est pas modifié par l'hydrogène naissant.

Sulfites en présence d'hyposulfites. — On ajoute à la substance un excès de bichlorure de mercure ; l'hyposulfite est transformé en sulfure de mercure, suivant l'équation :

$$Na^2S^2O^3 + HgCl^2 + H^2O = Na^2SO^4 + HgS + 2HCl$$

Le sulfite n'est pas modifié dans cette réaction et peut être déterminé suivant la méthode décrite pour les sulfites.

Sulfures, sulfites et hyposulfites. — L'échantillon est traité par le chlorure de magnésium, comme il a été indiqué pour les sulfures. On détermine ainsi les sulfures. Les flacons laveurs sont remplis à nouveau et on ajoute à froid un excès de bichlorure de mercure au contenu de la fiole d'attaque ; on distille en présence d'HCl ; on obtient ainsi l'acide sulfureux. Finalement, l'hyposulfite est déterminé sur une nouvelle portion de l'échantillon par

titrage avec l'iode ; le sulfure donne du soufre libre et le sulfite du sulfate. On opère ensuite la réduction du tétrathionate par l'hydrogène naissant, comme il a été indiqué pour les hyposulfites.

Si les sels alcalins ou alcalino-terreux contiennent des polysulfures, du soufre libre ou des sulfures métalliques, le dosage par les méthodes précédentes est moins exact et plus difficile. Dans ce cas, l'auteur recommande la marche suivante :

Le soufre libre est extrait à l'aide du sulfure de carbone et pesé après évaporation du dissolvant. Le soufre présent à l'état de sulfure est estimé par la méthode décrite pour les sulfures. Dans cette opération, le soufre des polysulfures donne de l'hydrogène sulfuré et du soufre libre.

Celui-ci est séparé par le sulfure de carbone. Dans ce cas, si l'échantillon contient du sulfite, il se forme une petite quantité d'hyposulfite ; on le titre avec l'iode. Pendant cette opération, le soufre présent à l'état de sulfure ferreux se sépare à l'état libre et peut être dosé également par dissolution dans le sulfure de carbone.

La solution est traitée par la méthode indiquée pour déterminer les hyposulfites. Dans ce cas, la présence des autres acides polythioniques donne lieu à une erreur.

Dans certains composés solides, les sulfites peuvent se trouver en présence de polysulfures ; dans ce cas, ils peuvent être estimés par un traitement préalable avec le bichlorure de mercure et par distillation en présence d'HCl, comme il a été indiqué pour les sulfites.

H. C.

Dosage du chlore dans le chlorure de chaux. — M. WOLANSKI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1899, p. 711). — Pour déterminer le titre d'une solution d'hypochlorite de chaux, l'auteur recommande le procédé suivant :

Si l'on verse une solution d'un hypochlorite dans une solution d'iodure de potassium légèrement acidulée par SO^4H^2, l'iode qui se trouve mis en liberté se recombine au chlore, et la solution, qui était colorée par suite de la présence d'iode libre, se décolore.

Voici les réactions qui, d'après l'auteur, se produisent :

$$Ca\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OCl\end{matrix} + SO^4H^2 = CaSO^4 + H^2O + Cl^2$$

$$HI + 4Cl = HCl + ICl^3$$

On voit ainsi que à une molécule, ou 266 gr. d'iodure de potassium, correspondent 4 molécules de chlore, ou 142 gr. ; d'où 1 gr. d'iodure de potassium correspond à 0 gr. 8554 du chlore.

Pour s'assurer que la réaction est terminée, c'est-à-dire qu'il ne se trouve plus d'acide libre dans la liqueur, on emploie le chloroforme, qui se colore immédiatement en rose plus ou moins foncé, s'il y a encore de l'iode en liberté.

Le mode opératoire indiqué par l'auteur est très délicat et exige, en outre, un appareil spécial. Cet appareil consiste en une burette à robinet de 10 cc. de capacité, construite de telle sorte que 20 gouttes représentent exactement 1 cc.. La solution d'iodure de potassium qu'on emploie contient 0 gr. 10 de sel p. 100, et, pour un essai, on en utilise 5 cc., ce qui correspond à 5 milligr. d'iodure de potassium ou 4 milligr. 277 de chlore libre. Si une solution d'hypochlorite contient 1 p. 100 de chlore libre, il faudra en employer 0 cc. 4227 pour décolorer 5 cc. de solution d'iodure de potassium ou 8 gouttes 554. Si, par exemple, dans un essai, il a fallu employer 6 gouttes 25 de solution d'hypochlorite pour produire la décoloration, le rapport $\frac{8.554}{6,25}$ indiquera la quantité de chlore libre contenu dans 100 parties de l'échantillon analysé.

C. F.

Pastilles de nitropropiol pour la recherche du sucre dans l'urine. — (*Pharmaceutische Zeit.*, 1900, p. 8). — Les pastilles de nitropropiol (acide orthonitrophénylpropiolique) peuvent être employées pour la recherche du sucre dans l'urine, et la réaction n'est pas masquée par d'autres principes de l'urine, tels que l'acide urique, la matière colorante de la bile, etc., ou par les médicaments, tels que la rhubarbe, le séné, etc. La réaction est bien plus nette qu'avec la liqueur de Fehling, et on peut reconnaître avec exactitude 0 gr. 05 de sucre. Le procédé est basé sur ce fait que l'acide orthonitrophénylpropiolique, chauffé avec du sucre de raisin en présence de la soude, se transforme en indigo.

Pour la recherche du sucre dans l'urine, on opère de la façon suivante : on dissout une pastille dans environ 10 cc. d'eau, et on chauffe fortement avec 10 gouttes d'urine pendant 3 à 5 minutes. En présence du sucre, il se forme une coloration bleu d'indigo, et, au bout de quelque temps, il se sépare un précipité d'indigo.

C. F.

Recherche de l'alcool méthylique. — MM. MULLIKEN et H. SCUDDER (*American chemical Journal*, 1889, p. 267). — Les auteurs opèrent cette recherche de la manière suivante : on enroule un fil de cuivre autour d'un crayon, de façon à former une spirale d'environ 2 centimètres de longueur; celle-ci est oxydée superficiellement en la chauffant à la partie supérieure de la flamme d'un bec Bunsen, où on la maintient pendant quelques instants à la température du rouge sombre; on la plonge aussitôt dans 3 cc. de la solution alcoolique à examiner (1) placée

(1) Si la solution contient beaucoup d'alcool, il faut la diluer d'abord de 3 à 4 fois son volume d'eau.

dans un tube à essai. Cette opération oxyde une certaine quantité de l'alcool méthylique et produit de l'aldéhyde formique. Ce traitement peut être répété plusieurs fois de suite, en ayant soin, chaque fois, de refroidir le tube sous un courant d'eau. Cette méthode d'oxydation a l'avantage de n'ajouter aucun produit secondaire au liquide à analyser.

On ajoute à la solution alcoolique oxydée une goutte d'une solution aqueuse de résorcine à 0,5 p. 100, et le mélange est versé avec précaution dans un second tube à essai tenu incliné et contenant quelques cc. de SO^4H^2. La présence de l'alcool méthylique est indiquée par une zone colorée en rose-rouge à la ligne de démarcation des deux liquides. Cette coloration est très caractéristique et se trouve englobée dans un léger coagulum blanchâtre ou rosé, lequel, après un repos assez long, augmente en intensité et finalement se sépare en flocons rouge-pourpre.

Pour de très légères traces d'alcool méthylique, on ne doit pas employer une trop forte proportion de résorcine, car un excès de ce réactif tend à détruire la pureté de la coloration rose et peut rendre l'essai incertain. La proportion de 1 goutte d'une solution à 0,5 p. 100 est la plus favorable lorsque les solutions à essayer ne contiennent que 0,1 p. 100 d'alcool méthylique, et, en réduisant encore la proportion de résorcine d'un dixième, on peut facilement reconnaître 0,01 p. 100 d'alcool; dans ce cas, il faut attendre au moins une heure pour que la coloration se produise.

De nombreux composés organiques ont été essayés par les auteurs; ceux qui donnent une coloration rougeâtre dans les conditions examinées précédemment, et qui peuvent être confondus avec l'alcool méthylique, sont l'acide formique, les alcools butyliques secondaires et tertiaires et le diméthyléthylcarbinol. Le premier composé ne donne une coloration appréciable que lorsque sa proportion est d'environ 5 p. 100, et on peut facilement se débarrasser de sa présence, en neutralisant le liquide à essayer avec un peu de carbonate de soude et distillant ensuite. Quant aux autres composés, ils se rencontrent très rarement, et, de plus, la coloration rose analogue à celle donnée par l'alcool méthylique est accompagnée d'une bande colorée en jaune citron, et les flocons de matière rouge, au lieu de se séparer, restent à la surface du liquide sous forme de plaques.

Les autres alcools primaires sont aussi oxydés par la spirale de cuivre et donnent également des aldéhydes, qui, traitées avec le mélange de résorcine et de SO^4H^2, donnent des produits colorés, mais aucune de ces colorations n'est comparable à celle donnée par l'alcool méthylique. Ces alcools, ainsi que l'éther éthylique, l'acétone, le furfurol, l'acide lactique, l'arabinose, le dextrose, le lévulose, le sucrose, le maltose et le lactose donnent une coloration jaunâtre, ambrée ou brun-ocré. Le chloroforme et beaucoup d'autres corps non oxygénés ne donnent aucune coloration.

H. C.

Dosage du mercure dans la pommade mercurielle. — M. FIBRAS (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1900, p. 7). Les divers procédés indiqués par : 1° la Pharmacopée germanique ; 2° Kremel ; 3° Dieterich ; 4° Glucksmann (procédé au calomel) ; 5° Glucksmann (procédé à l'acide oxalique), ont été employés comparativement par l'auteur, afin d'en juger la valeur. Il résulte de ces expériences que ces méthodes donnent des résultats concordants et parfaitement suffisants dans la pratique.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les fermentations rationnelles, par G. Jacquemin. — 1 vol. de 866 pages (chez l'auteur, à Malzeville-Nancy). Prix : 15 fr. — M. Jacquemin poursuit, depuis 1886, ses recherches sur les levures pures et leur application aux fermentations rationnelles. En 1891, il créa l'Institut La Claire, pour la préparation des levures sélectionnées, et commença la vente de ces levures. Il entreprit, dès cette époque, une campagne active pour les faire adopter par les viticulteurs et améliorer les conditions dans lesquelles se fait ordinairement la fermentation vinique. Il fit paraître tous les ans une brochure les initiant à l'étude des levures, leur donnant des notions sur leur sélectionnement par races, sur leur mode d'emploi et indiquant les précautions indispensables pour la réussite des fermentations dues à leur concours et l'amélioration des vins qui en résultent.

Son attention s'est portée aussi sur l'application des levures sélectionnées à l'industrie cidrière et à la fabrication de l'alcool.

Le volume que vient de publier M. Jacquemin renferme tous les nombreux documents que lui ont permis de rassembler ses études poursuivies depuis une quinzaine d'années. Ces documents sont présentés avec méthode ; après avoir fait l'historique de la question des levures sélectionnées et indiqué leur mode de préparation, l'auteur s'occupe de leur application à la vinification. C'est la partie la plus développée du livre, et elle constitue un véritable traité de vinification.

L'auteur consacre ensuite plusieurs chapitres à l'étude du cidre. Ceux-ci sont d'autant plus intéressants que M. Jacquemin est l'inventeur d'un nouveau procédé de fabrication du cidre et qu'il est bon d'appeler l'attention sur tous les procédés susceptibles d'apporter des perfectionnements dans une fabrication demeurée routinière.

Le volume se termine par des chapitres relatifs à l'hydromel, à la bière, à la préparation des eaux-de vie et à l'emploi des levures dans la fabrication des alcools industriels.

Ce travail donne une idée complète de l'état actuel de la question des fermentations rationnelles, et M. Jacquemin, par ses longues études sur les fermentations, était placé dans les meilleures conditions pour l'écrire.

X. R.

Les parfums comestibles, par Jaubert. — 1 vol. de 187 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Ce volume sur les *Parfums comestibles* contient

des données aussi complètes que possible sur les nombreuses matières odorantes qui trouvent de jour en jour un emploi plus étendu dans les industries si importantes de la confiserie, de la pâtisserie et de la distillerie. La vanille artificielle ou vanilline a pris dans cette branche de l'activité humaine une place tout à fait prépondérante ; aussi, a-t-elle été étudiée en détail par M. Jaubert, avec toutes les indications se rapportant à la littérature chimique la concernant, littérature qui devient de jour en jour plus considérable. L'auteur a donné, en outre, de nombreux extraits de la plupart des brevets concernant cette substance ; de même pour l'héliotropine ou héliotrope artificiel, ainsi que pour les matières premières utilisées pour la préparation de ces deux produits : l'eugénol et l'isogénol, le safrol et l'isosafrol.

Ce volume contient encore des indications précises sur certaines matières odorantes qui, sans être, à proprement parler, des parfums comestibles, ont trouvé néanmoins un grand emploi en pharmacie, comme le thymol, la créosote, l'apiol, etc..

Recherche des eaux potables et industrielles, par Boursault. — 1 vol. de 200 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — La recherche des eaux, telle qu'elle est exposée dans ce manuel, comprend, non-seulement la découverte de nappes plus ou moins cachées, mais surtout l'étude hydrologique de toutes celles qui doivent être utilisées dans un but déterminé.

Les eaux potables, en particulier, doivent naturellement répondre à des conditions de pureté qui en rendent la recherche et le choix des plus délicats. La composition chimique absolue n'a ici, dans une certaine mesure, qu'une importance relative. L'analyse chimique, indispensable comme base d'étude, est impuissante à résoudre seule la question ; l'examen bactériologique quantitatif, et surtout qualitatif, complète heureusement cette analyse ; mais une eau, excellente au moment où a été prélevé l'échantillon, peut devenir dangereuse, si la nappe qui la produit est exposée à des causes diverses de contamination.

Ce qu'il faut avant tout demander à une eau potable, c'est qu'elle soit, par ses origines, par son mode de circulation et par la situation du point de captage, à l'abri de toute cause d'altération physique, chimique ou bactériologique. L'étude hydrologique, appuyée sur la connaissance géologique des terrains intéressés, est donc indispensable pour apprécier la valeur d'une eau.

Dans ce volume, l'auteur s'est efforcé de donner à cette partie hydrologique de la question un grand développement, en se basant sur les travaux antérieurs des spécialistes et sur une longue pratique personnelle. Il s'est efforcé de préciser les conditions normales de la circulation superficielle et souterraine, en classant les cas généraux et en éliminant ceux qui, par leurs caractères trop exceptionnels, pourraient conduire à des conclusions erronées.

Quelques conseils spéciaux sur les soins à apporter au captage de l'eau choisie terminent le volume.

Le magnétisme du fer, par Ch. Maurain. — 1 vol. de 100 pages de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine). Prix : 2 fr. — L'auteur a voulu donner une idée d'ensemble des

progrès accomplis dans cette branche de la science. Il étudie dans le premier chapitre les phénomènes généraux du magnétisme. Le chapitre II est relatif à l'étude du fer, de l'acier et de la fonte ; le IIIe aux relations entre l'aimantation et le temps ; le IVe à l'énergie dissipée dans l'aimantation; le Ve à l'influence de la température et le VIe à la théorie du magnétisme.

La théorie de Maxwell et les oscillations hertziennes, par Poincarré. — 1 vol. de 80 pages de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, Rue Racine). Prix : 2 fr. — Dans ce fascicule, les lecteurs trouveront l'étude de la théorie de Maxwell établissant les rapports entre la lumière et l'électricité, théorie qui a reçu sa confirmation expérimentale à la suite de la découverte de Hertz sur laquelle il a basé son excitateur.

Les mouvements de roulement en dynamique, par P. Appell. — 1 vol. de 70 pages de la Bibliothèque Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, Rue Racine). Prix : 2 fr. — Ce fascicule a pour but de faire connaître les principales méthodes employées pour traiter les problèmes relatifs aux mouvements de roulement. Il est suivi de 2 notes de M. Hadamard sur le même sujet.

Répertoire général de bibliographie des industries tinctoriales et des industries annexes, par J. Garçon. — 3 volumes (Gauthier-Villars, éditeur).— Prix de souscription : 100 fr. — Ce *Répertoire* donne les titres des documents bibliographiques publiés jusqu'à la fin de l'année 1896, qui peuvent présenter de l'intérêt pour les personnes qui s'occupent des industries tinctoriales et des industries annexes.

La production scientifique et industrielle croît tellement, elle se disperse en une telle foule de publications, elle devient à ce point internationale, des savants produisant en même temps des travaux analogues dans les différents pays ; en un mot, les documents techniques publiés à ce jour sont si nombreux que les bibliographies spéciales seront dorénavant indispensables pour chaque industrie. En effet, les industriels et les ingénieurs sont intéressés, d'une façon encore plus pressante que les érudits, à posséder des bibliographies, parce que c'est une question de progrès ou de stationnement, par conséquent de vie ou de mort pour leur industrie, que d'être renseigné sur tout ce qui s'y rattache à un titre quelconque.

Tous les sujets intéressant d'une façon directe ou indirecte la technologie chimique des fibres textiles figurent dans le *Répertoire* ; par conséquent, il ne s'adresse pas seulement aux teinturiers, aux imprimeurs, aux blanchisseurs, aux apprêteurs, mais encore à tous ceux qui manient soit les fibres textiles, soit les produits chimiques, c'est-à-dire aux filateurs, aux tisseurs, aux fabricants, aux chimistes, et il ne sera pas moins nécessaire aux professeurs, aux agents de brevets, aux experts près les tribunaux, aux conditions, aux bibliothèques ayant un caractère scientifique ou industriel.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

IVe Congrès international de chimie appliquée. — Le quatrième Congrès international de chimie appliquée, qui doit avoir lieu à Paris cette année, se tiendra du 23 au 28 juillet 1900. Les travaux de ce Congrès seront répartis en 10 sections, qui sont : 1re section : *Chimie analytique et appareils de précision* ; 2e section : *Industrie chimique des produits inorganiques* ; 3e section : *Métallurgie* ; *mines et explosifs* ; 4e section : *Industrie chimique des produits organiques* ; 5e section : *Sucrerie* ; 6e section : *Industrie chimique des fermentations* ; 7e section : *Chimie agricole* ; 8e section : *Hygiène* ; *chimie médicale et pharmaceutique; falsification des denrées alimentaires* ; 9e section : *Photographie* ; 10e section : *Electrochimie*.

Le nombre des questions portées à l'ordre du jour de ces diverses sections est déjà assez considérable pour qu'il soit certain que les séances seront bien remplies.

La cotisation pour les membres du Congrès est de 20 francs ; les membres donateurs doivent verser une souscription de 100 francs.

Les adhérents qui n'auraient pas encore versé le montant de leur souscription sont priés d'accomplir cette formalité le plus tôt possible.

Le Président de la Commission d'organisation est M. Moissan ; le sécrétaire général est M. Dupont, 156, boulevard Magenta, à Paris. C'est à ce dernier que doivent être adressées toutes les adhésions et toutes les communications relatives au Congrès.

Aujourd'hui, le nombre des adhérents à ce Congrès est déjà considérable ; la plupart des gouvernements ont déjà nommé des délégués officiels chargés de les représenter. Les diverses Compagnies de chemins de fer accordent aux congressistes une réduction de 50 pour 100 ; mais il est à craindre que cet avantage ne puisse être accordé aux congressistes qui enverraient leur cotisation après le 15 juin.

Les adhérents au Congrès sont priés de faire connaître, en envoyant leur souscription, le texte des communications qu'ils désirent faire et les questions du programme sur lesquelles ils désirent présenter un rapport.

Cuivre dans les conserves de légumes (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1900, p. 86). — Une ordonnance ministérielle autrichienne permet la préparation de conserves de légumes contenant au maximum 55 milligr. de cuivre par kilogr. de conserves.

Cours à l'Institut Pasteur. — L'Institut Pasteur de Paris va organiser, à partir du mois de novembre 1900, dans ses nouveaux locaux de la rue Dutot, un enseignement pratique qui manquait jusqu'ici aux jeunes pharmaciens, aux chimistes d'industrie, aux experts, à tous ceux qui peuvent avoir besoin de connaître les méthodes d'analyse des aliments, des boissons, des produits physiologiques et pathologiques de l'organisme.

Cet enseignement, dont la durée sera de cinq mois, partagés en deux trimestres, comprendra :

1o Des travaux de laboratoire, portant sur l'analyse chimique et bactériologique ;

2o Des conférences préparatoires aux manipulations ;

3° Des cours, sur des sujets d'actualité, composés d'un petit nombre de leçons, et qui seront professés par des spécialistes.

Un certificat de passage pourra être donné à ceux des élèves qui, au jugement des chefs de service, auraient fait d'une manière satisfaisante les diverses manipulations comprises dans le programme d'enseignement.

Le programme pour 1900-1901 est en distribution à l'Economat de l'Institut Pasteur, rue Dutot, 25, où l'on trouve aussi tous les renseignements nécessaires aux conditions et aux droits d'admission.

Nouveau journal de Chimie. — Nous annonçons la publication d'un nouveau journal de chimie, publié par l'Association des anciens élèves du Laboratoire de chimie appliquée à l'Université de Paris. Ce journal sera consacré à la Chimie appliquée. Nous lui souhaitons la bienvenue.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 5 décembre 1899 au 16 janvier 1900 (1).

295.253. — 15 décembre 1899. — **MM. Lumière.** — Procédés de fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride de l'ortho-sulfamide benzoïque.

295.379. — 18 décembre 1899. — **Meurer.** — Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates de métaux des pyrites et minerais sulfurés.

294.938. — 6 janvier 1900. — **Société anonyme des produits Fred. Bayer et C°.** — Procédé pour la préparation des composés hydroxylés de la série aromatique.

295.939. — 6 janvier 1900. — **Société anonyme des produits Fred. Bayer et C°.** — Procédé pour la préparation des aldéhydes aromatiques.

296.211. — 16 janvier 1900. — **Claude.** — Perfectionnement à la fabrication de l'air liquide.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

JEUNE CHIMISTE ayant fait son service militaire, rompu à toutes sortes d'analyses, ayant fait une campagne en sucrerie, ayant étudié la distillerie et les levures, désire emploi comme chimiste. Irait volontiers à l'étranger pour diriger une usine. — S'adresser au bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie,

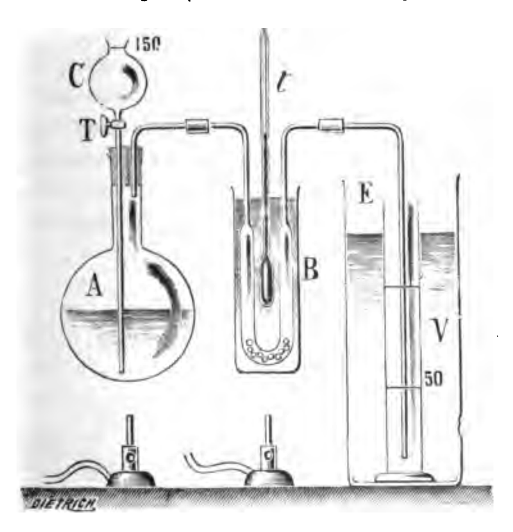
TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'arsenic dans les métaux et les alliages;

Par MM. A. Hollard et L. Bertiaux.

La présente méthode repose sur la séparation de l'arsenic par distillation. Aussi, n'avons-nous pas la prétention de la présenter comme nouvelle; mais elle offre, sur les méthodes similaires, l'avantage de s'appliquer en présence d'une quantité quelconque d'antimoine, sans pour cela nécessiter plus d'une distillation ; de plus, elle est très expéditive.

On introduit dans un ballon A (voir figure ci-dessous) d'une contenance de 300 cc. environ, 5 gr. du métal réduit en copeaux avec 50 gr. de sulfate ferrique (1). Puis, on verse, par l'intermédiaire



de la boule C et du robinet T, 150 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire. On ferme aussitôt après le robinet T et, après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175 degrés, on chauffe doucement le ballon A. Le métal se dissout, et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux ; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E, dans laquelle on a introduit d'avance

(1) Bien débarrassé de toutes traces de vapeurs nitreuses par des évaporations en présence d'un excès d'acide sulfurique, précédées de la pulvérisation de la matière.

50 cc. d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 cc. de liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu une demi-heure environ après qu'on a commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions, l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E ; l'antimoine reste dans le ballon A et dans le tube U, qui contient quelques perles de verre. Ce tube en U retient, de plus, toutes les projections qui pourraient provenir de A.

La solution arsénieuse obtenue est titrée par l'iode.

Nous rappelons les détails de cette opération :

On ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 cc. d'eau d'amidon à 1 p. 100 et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

Appliquée au dosage de l'arsenic dans l'antimoine métallique, cette méthode n'est pas absolument rigoureuse, car il passe à la distillation 0 gr. 0015 d'antimoine en moyenne (1).

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES. — *Acide arsénieux.* — Peser 3 gr. 3 d'acide arsénieux pur (ce qui correspond à 2 gr. 5 d'arsenic) en poudre fine et 9 grammes de bicarbonate de soude. Traiter le mélange par 500 cc. d'eau bouillante et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que l'acide arsénieux soit dissous. Refroidir, ajouter 2 gr. de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

1 cc. = 0 gr. 0025 d'arsenic.

Solution d'iode. — Dissoudre 3 gr. 3 d'iode pur dans 50 cc. d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium ; diluer à un litre et titrer au moyen de 20 cc. de la solution d'acide arsénieux ; 1 cc. de la solution d'iode doit correspondre à 0 gr. 001 d'arsenic. On aura soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic. On reprendra, de temps en temps, le titre de la solution d'iode.

Solution d'amidon. — On fait bouillir 10 grammes de fécule de pomme de terre avec 1 litre d'eau. On y ajoute 1 gramme environ d'alun de potasse, qui joue le rôle d'antiseptique, et, après refroidissement, on décante la liqueur claire.

Cette solution se conserve très longtemps.

(1) Sur trois échantillons d'antimoine soumis à la distillation, il a passé, pour 5 gr. de matière traitée : 1° 0 gr. 0018 ; 2° 0 gr. 0015 et 3° 0 gr. 0012 d'antimoine.

Glycosimètre.

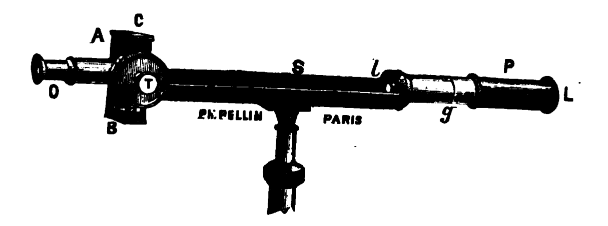
PAR M. YVON (1).

Le diabétomètre à pénombres que j'ai fait construire en 1880 présente encore, malgré les perfectionnements dont il a été l'objet, quelques inconvénients et, entre autres, celui d'exiger l'emploi de la lumière monochromatique produite par la volatilisation du chlorure de sodium dans un brûleur spécial.

Je viens, avec le concours de M. Pellin, de modifier la partie optique de l'instrument primitif, dont la forme extérieure a été conservée. Le nouvel appareil, auquel nous avons donné le nom de *glycosimètre*, ne nécessite plus l'emploi d'une lumière monochromatique ; on peut indifféremment se servir de toutes les sources de lumière blanche, pétrole, gaz, bec Auer, etc.. Il se compose d'un polariseur P, d'un analyseur A, et d'un support S, destiné à recevoir le tube contenant le liquide sucré.

Le polariseur est constitué par un nicol et une lame demi-onde, qui occupe une des moitiés du champ. Les rayons lumineux émis par la source sont concentrés par une lentille L, qui donne une image de cette source sur une lame de bichromate de potasse, placée elle-même au foyer d'une petite lentille. Cette dernière fournit un faisceau de rayons parallèles, qui traversent le nicol et la lame demi-onde qui occupe la moitié du champ.

Après son passage à travers le liquide contenu dans le tube, le faisceau lumineux traverse un compensateur C, à lames prismatiques en quartz, et est analysé par un nicol contenu dans la lunette d'observation O. Une des lames prismatiques de quartz est mobile et rendue solidaire du tambour T, au moyen d'une



crémaillère et d'un pignon. Ce tambour porte deux graduations, donnant en *grammes* la quantité de matière sucrée contenue dans *un litre* de liquide. L'une de ces graduations se rapporte au *sucre diabétique*, l'autre au *sucre cristallisable*. Le glycosimètre permet

(1) Communication faite à la Société de biologie le 15 mai 1900 et à la Société de pharmacie de Paris le 6 juin 1900.

d'observer directement des solutions renfermant, soit 170 gr. de sucre diabétique par litre, soit 123 gr. de sucre cristallisable.

On peut également évaluer le sucre de lait en se servant de l'une ou de l'autre graduation ; mais, dans ce cas, il faut multiplier chaque division de l'échelle diabétique par le coefficient 0,1824, et chaque division de l'échelle du sucre cristallisable par 0,252.

Réglage. — Le réglage de l'instrument est très simple. Le nicol analyseur est fixe dans la lunette d'observation ; le nicol polariseur est mobile dans sa monture ; le mouvement est limité par une goupille *g* ; on peut, en le déplaçant, donner plus ou moins de lumière, selon que le liquide est plus ou moins coloré.

Avec la lunette O, on vise et on met au point le champ formé par le disque dont la lame demi-onde occupe une des moitiés ; on cherche l'égalité de pénombres en faisant mouvoir le bouton T du compensateur, et, lorsque cette égalité est obtenue, on amène, au moyen du bouton B, l'index mobile en coïncidence avec les zéros des deux graduations.

Ce nouveau *glycosimètre* permet aussi de déterminer le pouvoir rotatoire des liquides donnant des déviations gauches ; on opère, soit avec un tube de 0 m. 10. soit avec un tube de 0 m. 20. Ces tubes portent, en avant de l'obturateur, une bonnette dans laquelle on place une lame de quartz droit d'une épaisseur convenable pour que l'égalité des demi-disques, lorsqu'on examine avec les tubes remplis d'eau distillée, soit à la division 80 du tambour. On analyse la solution ; on cherche l'égalité de teinte, soit en tournant le tambour à gauche, soit en le tournant à droite ; dans le premier cas, on retranche de 80 le degré lu ; dans le second, on retranche du degré lu le nombre 80. On obtient un nombre qui, multiplié par un coefficient convenable, donne le poids en grammes de la matière active observée.

Cet appareil peut aussi servir avec avantage pour l'essai des betteraves dans les râperies.

Sur le dosage de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque ou son titrage à l'aide des liqueurs alcalines.

Par M. H. Pellet

M. P. Nyssens, directeur du Laboratoire communal de Gand, vient de publier, dans le *Bulletin de l'Association belge des chimistes* (nos 3-4, avril-mai 1900), un mémoire très intéressant sur le *Dosage*

de l'acide phosphorique par titration du phosphomolybdate d'ammoniaque.

En se basant sur des études de M. Warsage, M Nyssens a montré qu'on obtient facilement le phosphomolybdate d'ammoniaque ayant une composition constante ($12 MoO^3 PhO^3 [AzH^4]^3$), contenant 3,78 p. 100 d'acide phosphorique, et que cette constance est obtenue par l'agitation à froid et après trente minutes. Le phosphomolybdate d'ammoniaque ainsi précipité se présente sous la forme de cristaux ayant une composition fixe, en présence ou en l'absence d'acide citrique, et peut être lavé sans laisser trace d'acide nitrique et sans en dissoudre aucune portion.

Pour cela, M. Nyssens opère le lavage du précipité à l'aide d'une solution aqueuse saturée de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Le précipité lavé peut être séché et pesé, ou bien titré par la méthode dite de Pemberton.

Il y a donc là un ensemble de faits intéressant le chimiste analyste et conduisant à une méthode pratique de dosage de l'acide phosphorique ; mais nous n'avons pas pu lire ce mémoire sans nous rappeler nos travaux sur la question, car, depuis bien longtemps, nous avons publié différentes notes à ce sujet.

En 1880, nous avons publié une *Etude sur les jus et les pulpes de diffusion*, et nous avons eu l'occasion de faire, pour cela, un grand nombre d'analyses de cendres et de déterminations d'acide phosphorique Nous avions adopté le coefficient 0,0373, c'est-à-dire que nous avions considéré 100 gr. de précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque comme correspondant à 3 gr. 73 d'acide phosphorique (déjà admis par plusieurs chimistes); puis, nous avons publié une série de notes sur le dosage général de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque dans divers Bulletins, notamment dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* (1893-1894, p. 152, et 1896-1897, p. 423), et dans le *Bulletin de l'Association belge des chimistes* (1888-1889, p. 51 et 73 ; 1890-1891, p. 180 et 279 ; 1891-1892, p. 115 et 166).

Dans ces diverses notes, nous avons indiqué que le précipité de phosphomolybdate, obtenu d'après nos indications, très rapidement, à chaud, et en présence d'un peu de citrate d'ammoniaque alcalin (formule Petermann), renferme 3,75 d'acide phosphorique, chiffre également trouvé par MM. Carnot sur un phosphomolybdate d'ammoniaque obtenu par double précipitation, alors que, d'après M Nyssens, le chiffre exact serait 3,78.

La différence est insignifiante ; de plus, nous ferons remarquer que nous avons parfaitement démontré que le citrate d'ammoniaque empêche *toute précipitation d'acide molybdique*. C'est ce que M. de Molinari, directeur de la Station agricole de l'Etat, à Liège, a reconnu plus tard, malgré les discussions qui ont eu lieu à ce propos en 1890-91, au sein de l'Association belge des chimistes (et auxquelles nous avons pris part), après s'être livré à l'étude de l'application du procédé Pemberton pour le titrage du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Du reste, M. Nyssens, même dans la précipitation à froid du phosphomolybdate d'ammoniaque, en l'absence d'acide citrique, recommande néanmoins d'ajouter encore 2 cc. de citrate d'ammoniaque alcalin (formule Pétermann).

Si nous nous reportons aux notes parues à l'époque, nous voyons que M. Nyssens a confirmé nos travaux, en essayant un superphosphate qui a donné une moyenne de 14,08 pour trois essais, par la méthode citrique et pesée du pyrophosphate de magnésie, et une moyenne de 14,20 pour neuf essais, par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque. M. Graftiau, de son côté, a également confirmé nos résultats et ceux de M. Nyssens.

Nous ajouterons encore que, dans la description de notre méthode, nous indiquions de tenir compte de la solubilité du phosphomolybdate d'ammoniaque. M. Nyssens supprime cette précaution en lavant le précipité au moyen d'une solution aqueuse saturée de phosphomolybdate d'ammoniaque. Cette façon de procéder paraît plus logique, mais, dans le volume total de liquide passé avant le lavage du précipité, il y a déjà une légère quantité de phosphomolybdate d'ammoniaque qui est maintenue en dissolution et dont on doit tenir compte pour des analyses précises, surtout lorsque le précipité à peser est faible.

Dans bien des cas, la précipitation complète du phosphomolybdate d'ammoniaque à chaud, en présence d'une quantité réduite, mais suffisante de citrate d'ammoniaque, n'exige pas plus de quelques minutes. Il suffit que le liquide ait atteint la température de 85 à 90 degrés pour pouvoir filtrer. Le procédé à froid ne présenterait donc pas d'avantage sur le procédé à chaud, au point de vue de la rapidité, et aucun relativement à la composition du précipité.

Au point de vue de l'installation pratique, pour un certain nombre de dosages à exécuter à la fois, il reste à voir s'il est plus facile de posséder une série d'agitateurs mécaniques qu'un bain-marie de dimension voulue, dans lequel on place 10, 12, 15 essais et plus, qui peuvent être rapidement filtrés ensuite.

La précipitation à froid, selon nous, présente un intérêt, par suite de la forme nettement cristalline que possède le précipité et qui facilite le lavage du filtre.

C'est au chimiste à voir ce qui paraît le plus pratique. Par nos observations, nou avons voulu faire remarquer seulement que la méthode préconisée par M. Nyssens ne modifie en rien nos conclusions antérieures sur le dosage de l'acide phosphorique par la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Evidemment le titrage du précipité est simple, et, avec une liqueur titrée dont 1 cc. = 0,001 d'acide phosphorique, on a des résultats très exacts et très rapides, évitant la pesée des doubles filtres et la pesée après dessiccation.

Cependant, d'après M. P. Nyssens, le titrage du phosphomolybdate présente parfois des difficultés, et, avant d'adopter définitivement ce mode de titration, il y a lieu de l'étudier et, comme on dit, de bien *l'avoir en mains*.

Nous nous demandons même si l'emploi de la phénolphtaléine est absolument certain, car, depuis plusieurs années, nous avons complètement abandonné cet indicateur dans les titrages alcalimétriques ou acidimétriques, directs ou par retour, par suite des écarts constatés avec d'autres témoins plus sérieux ; plusieurs de nos collègues, après expériences, ont agi de même.

A propos du titrage du phosphomolybdate d'ammoniaque, rappelons que la méthode Pemberton ne nous paraît être qu'une modification du procédé Thilo, paru en 1887 ; en effet, au lieu de titrer avec une solution de potasse, dans le procédé Thilo, on titre avec une solution d'ammoniaque étendue.

Dans nos essais de la méthode, nous avons employé une liqueur telle que 1 cc. = 0,00156 d'acide phosphorique, tandis que l'auteur indiquait une liqueur alcaline bien plus concentrée ; il est beaucoup plus simple de préparer une liqueur évitant tous les calculs, mais, à cette époque, nous ne procédions à des essais que sur le principe de la méthode, et nous disions, après avoir donné les résultats de nos différentes expériences : « Naturellement, ce « procédé (Thilo) doit être encore étudié, mais on voit que le « principe est sensiblement exact, et qu'il pourrait permettre de « supprimer la dessiccation du phosphomolybdate d'ammo- « niaque et la transformation en pyrophosphate de magnésie ».

Néanmoins, malgré toutes ces modifications, nous croyons que la pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque à composition constante est encore ce qu'il y a de plus précis, lorsqu'on a de petites proportions d'acide phosphorique à doser, comme dans les terres, et lorsque le poids du précipité n'est que de quelques

centigrammes. La moindre différence dans le titrage correspond à une proportion notable d'acide phosphorique en plus ou en moins, tandis qu'un écart de quelques milligrammes par la pesée n'a pas d'inconvénient sérieux.

Nous parlons de cela en connaissance de cause, ayant eu à doser très exactement l'acide phosphorique dans de petites quantités de divers produits qui n'en contenaient que de très faibles proportions.

La méthode citro-magnésienne ordinaire ne donnait absolument rien de régulier et parfois était insensible. Avec la pesée du molybdate, au contraire, les résultats étaient très suffisamment concordants pour ce genre de dosage. Mais, pour les obtenir, il faut se placer dans les conditions que nous avons indiquées pour éviter les erreurs dues aux doubles filtres et s'assurer que deux filtres de même poids, traités à blanc par les réactifs employés, et après lavage, restent encore égaux. Nous avons signalé l'emploi de deux filtres du même poids, mais le filtre extérieur est coupé sur 1 cent. à partir de la pointe, ce qui ne fait plus qu'une couronne, et le filtre entier est placé à l'intérieur.

Cette couronne est elle même coupée dans sa hauteur et devient ainsi une bande qu'il est très facile d'enlever du filtre intérieur, après la dessiccation. Avec ce système, si le filtre intérieur vient à se percer, on peut le laver et recueillir tout le précipité, pour filtrer à nouveau sur deux autres filtres tarés, ce qui est impossible avec deux filtres tarés entiers, car, si le filtre intérieur se perce, c'est le filtre extérieur qui retient une partie du précipité.

De même, les pesées maintenant sont si rapides avec les balances à chaîne, les causes d'erreur sont tellement réduites et la lecture est si simple, qu'une pesée n'exige pas le quart du temps nécessaire avec les instruments ordinaires.

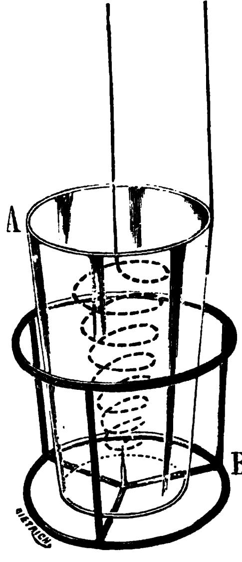
Nouvelles électrodes pour dosages électrolytiques ;

Par M. A. Hollard.

L'électrode destinée à recevoir l'élément qu'on veut doser est un tronc de cône presque cylindrique et renversé A, formé par une feuille de platine pur à bords, réunis par une soudure autogène. Les bases de ce tronc de cône ont 43 et 32 millim. de diamètre, et la génératrice a 65 millim. de long. Une tige en platine dur (platine iridié) est soudée à l'or sur le tronc de cône.

L'autre électrode B est constituée par une spirale en fil de pla-

tine pur, qui affecte la forme de la première électrode et qui repose sur un pied à trois branches. Ces trois branches forment les rayons d'une circonférence de 45 millim de diamètre. Sur cette circonférence, représentée par un fil de platine, vient reposer une petite cage constituée par les prolongements (de 40 millim.) des trois branches et par un fil circulaire de 55 millim. de diamètre, aplati dans le sens vertical, où aboutissent ces trois branches. Le fil qui sert à la construction de cette dernière électrode a 0 millim. 12 de diamètre; il est en platine pur (1).



Pour de très faibles dépôts (quelques milligr.), nous employons des électrodes de dimensions plus faibles

Ces appareils présentent, sur les cônes que nous employions autrefois (2), les avantages suivants : le dépôt se fait suivant une épaisseur égale, à l'intérieur et à l'extérieur de l'électrode, au lieu de se faire surtout à l'intérieur ; il en résulte une plus grande rapidité, ainsi qu'une plus grande régularité dans la formation des dépôts. D'autre part, les gaz, au lieu de se dégager presque exclusivement à l'intérieur du cône et de converger vers le sommet de ce cône, se dégagent dans toute la masse du liquide et en sortent par toute la surface du niveau. Les projections du liquide sont, par suite, beaucoup moins à craindre; aussi, peut-on augmenter considérablement l'intensité du courant et hâter ainsi la durée de l'électrolyse. Il faut remarquer, en effet, qu'avec les cônes, les gaz sortent du liquide au centre de la surface du niveau, qui est précisément la partie la moins protégée contre les projections du liquide par les plaques de verre qui recouvrent le vase.

Perfectionnements apportés au procédé Fleurent pour le dosage du gluten dans les farines.

Par MM. Marion, ingénieur-chimiste de la biscuiterie Lefebvre-Utile, et le Dr Manget.

On sait que M. Fleurent a établi une méthode pour étudier les farines au point de vue de leur appréciation boulangère. Dans le

(1) Nous faisons faire ces appareils chez MM. Caplain et Saint-André.
(2) Voyez : *Analyse du cuivre industriel*, Comptes rendus, t. CXXIII, p. 1003.

travail qu'il fit en collaboration avec son maître A. Girard sur l'étude comparative des blés, publiée en décembre 1899 dans le *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, il expose ainsi la marche à suivre :

« Un nouveau lot de farine de 33 gr. 33 est malaxé, pour avoir « le gluten, que l'on met dans un mortier de verre dépoli, recou- « vert d'une petite quantité d'alcool à 70°, contenant 3/1000 de « potasse ; il est trituré doucement, de façon à imprégner le « produit complètement de la liqueur caustique et à commencer « la désagrégation. On verse le tout dans un col droit bouché « à l'émeri et l'on recouvre de liqueur alcoolico-potassique, en en « employant exactement en tout 80 cc.. On lave le mortier avec « de l'alcool à 70°, sans potasse, que l'on verse dans le flacon On « ajoute quelques perles de verre et on agite fréquemment, jus- « qu'à désagrégation complète. On sature la potasse par l'acide « carbonique ; on complète, dans une fiole jaugée, le volume à « 150 cc. avec de l'alcool à 70°, sans potasse ; on filtre et on pèse « l'extrait de 50 cc. obtenu à 100-105 degrés. On retranche du « poids de cet extrait la quantité de carbonate de potasse calcu- « lée provenant de la solution alcaline, et, à l'aide du poids de « la gliadine ainsi trouvé, on établit la composition centésimale « du gluten. On peut, dès lors, établir le rapport $\frac{\text{glutenine}}{\text{gliadine}} = \frac{25}{N}$.»

Cette méthode rend de grands services pour l'appréciation des farines. et, sans demander plus d'exactitude que n'en comportent les analyses faites sur des substances aussi complexes, nous avons cru, après de multiples applications du procédé, devoir y apporter les modifications suivantes :

En examinant la série des opérations préconisées par M. Fleurent, nous voyons qu'après avoir extrait le gluten pour le doser à l'état sec, il faut refaire la même opération pour la recherche de la gliadine. De plus, après le passage de l'acide carbonique, on complète à 150 cc. un liquide tenant en suspension de la glutérine insoluble ; donc, après filtration, on n'a pas 150 cc. de liquide et les résultats sont légèrement erronés. Le carbonate de potasse calculé ne correspond pas au poids de l'extrait de la liqueur potassique carbonatée. Quant à la trituration au mortier, elle est longue et pénible, et elle facilite la carbonatation de la potasse, ce qui diminue le pouvoir dissolvant de la liqueur caustique.

Le but de notre travail est d'obvier, dans la mesure du possible, à ces petits inconvénients, sans rien enlever au mérite d'un pareil procédé, qui donne de précieuses indications à la chimie

des farines dotée, grâce à M. Fleurent, d'une méthode d'investigation sûre et inconnue jusqu'à lui.

Il fallait chercher à n'opérer qu'un seul malaxage d'un pâton fait avec 33 gr. 33 de farine, pour servir au dosage du gluten humide, du gluten sec et de la gliadine ; supprimer la trituration au mortier ; tenir compte des volumes de liquides employés et, enfin, peser le carbonate de potasse au lieu de le calculer.

A cet effet, nous faisons deux opérations préalables sur la liqueur alcoolico-potassique, que nous appellerons liqueur Fleurent :

1° Calcul de l'extrait de 80 cc. de cette liqueur non carbonatée ;

2° Calcul de l'extrait de 80 cc. de la liqueur après carbonatation.

Une fois le gluten humide recueilli dans la main, après le malaxage du pâton, nous l'essorons à la manière ordinaire pour le porter à la balance, ce qui donne le gluten humide.

Ce même gluten est placé dans un flacon en verre épais avec 80 cc. de liqueur Fleurent, une douzaine de billes de verre de un centimètre de diamètre, et le tout est agité vivement dans le flacon fermé par un bouchon de caoutchouc. En deux minutes, la désagrégration est faite ; pour achever la dissolution complète, nous ajoutons de petites perles de verre et nous continuons à agiter pendant 15 à 20 minutes.

Nous avons ainsi un liquide trouble, tenant en suspension ou en dissolution de la potasse et tous les éléments du gluten. Nous transvasons ce liquide dans une éprouvette graduée ou mieux dans un flacon à long col gradué 200 à 210 cc. en 1/10, en retenant les perles de verre sur un entonnoir que nous lavons, ainsi que le flacon d'agitation, avec exactement 120 cc. d'alcool à 70° sans potasse. Nous obtenons un volume de liquide de 200 cc., plus une fraction représentant le volume du gluten. De cette liqueur, nous prélevons 50 cc. pour en faire l'extrait, d'abord au bain-marie, ensuite à l'étuve à 100-105 degrés. Cet extrait, rapporté au volume lu sur le flacon gradué, doit donner, après correction relative à la potasse, le gluten sec pour 33 gr. 33 de farine.

Le restant de la liqueur est carbonaté, puis filtré. Du liquide clair nous prélevons 50 cc., pour faire l'extrait sec de la même façon que le précédent, qui, défalcation faite du carbonate de potasse, donne la gliadine. Il n'y a pas à faire intervenir dans ce calcul le volume de la solution, car nous savons que nous possédons 80 cc., plus 120 cc. de liquide clair.

Pour les corrections à faire subir dans le calcul de ces deux extraits, on se sert des résultats trouvés directement sur la liqueur Fleurent, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

En suivant cette marche dans l'analyse, nous évitons le malaxage d'un second pâton de farine ; notre gluten sec est dosé à un état parfait de siccité, l'évaporation étant effectuée en nappe, ce qui permet d'éviter la formation de fragments de gluten qui, durcissant extérieurement, s'opposent à l'élimination de l'eau retenue dans leur masse. En outre, la désagrégation du gluten est rapide, à l'abri des agents de carbonatation de l'alcali de la liqueur Fleurent et, enfin, nous connaissons le volume du gluten, qui peut avoir de l'intérêt.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode :

	Gruaux hongrois.		Farines fleurs supérieures. 1	2	3	4	5	Farine entière à 80 p. 100 d'extraction.	
Gluten humide p. 100...........	22.85	22.28	26.37	20 70	23.08	21.02	20.54	27.90	26.55
« sec........................	8.42	7.86	8.69	6.89	7.84	7.19	7.26	8.56	8.57
« sec par extrait.............	8.39	7.56	8.93	6.79	7.67	6.91	7.47	8.32	8.02
Gliadine p. 100 de farine..........	5.52	5.23	5.57	4.79	4.50	4.63	4.97	4.54	4.32
Rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$ pour le gluten sec.	$\frac{25}{47}$	$\frac{25}{50}$	$\frac{25}{44.63}$	$\frac{25}{57}$	$\frac{25}{33.69}$	$\frac{25}{45.21}$	$\frac{25}{54.25}$	$\frac{25}{28}$	$\frac{25}{26}$
Rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$ pour le gluten par extrait.	$\frac{25}{48}$	$\frac{25}{56}$	$\frac{25}{41.44}$	$\frac{25}{59.35}$	$\frac{25}{35.48}$	$\frac{25}{50.76}$	$\frac{25}{49.50}$	$\frac{25}{30}$	$\frac{25}{29}$

Dosage de l'extrait sec dans les vins mutés à l'alcool.

Par M. Em. Viard.

L'article publié sous ce titre, dans le numéro du 15 avril des *Annales de chimie analytique,* sous la signature de M. Jules Wolff, m'a inspiré plusieurs observations que je me suis décidé à soumettre aux lecteurs de ce journal.

M. Wolff part de cette idée que, le dosage du sucre dans les vins sucrés étant sujet à des erreurs en plus, celles-ci se retrouvent dans l'appréciation de l'extrait sec réduit, qui devient alors trop faible pour des vins normaux, mais, qu'en soumettant ces vins à la fermentation, et dosant le sucre et l'extrait sec ensuite, le chiffre obtenu devient normal, c'est-à-dire a augmenté.

Nous remarquons, d'abord, que nous ne savons pas s'il s'agit ici de l'extrait sec à 100 degrés ou dans le vide, ce qui a pourtant une grande importance.

Le tableau des expériences de M. Wolff présente des variations tellement considérables qu'on ne peut en conclure que les erreurs de dosage du sucre se produisent plutôt dans un sens que dans l'autre.

Pour bien faire comprendre mon idée je reprends ce tableau, mais en plaçant les chiffres dans un ordre tout différent.

	Sucre avant fermentation.	Sucre après fermentation.	Sucre disparu.	Extrait réduit avant fermentation.	Extrait réduit après fermentation.	Différ. entre les deux extraits.
	—	—	—	—	—	—
Vin rouge......	150,0	1,2	148,8	15,2	17,3	+ 2,1
Id.	208,0	11,7	196,3	11,3	18,6	+ 7,3
Vin blanc......	192,0	2,1	189,9	12,2	21,8	+ 9,6
Id.	189,0	1,3	187,7	23,5	19,0	— 4,5
Id.	163,6	3,6	160,0	30,1	30,0	— 0,1
Id.	200,0	2,5	197,5	12,0	21,0	+ 8,5
Malaga brun...	184,6	6,3	178,3	13,5	35,2	+ 21,7

Nous voyons bien les extraits augmenter dans 5 cas sur 7, mais pourquoi diminuent-ils dans les 2 autres et pourquoi cette augmentation considérable pour le dernier vin ?

Supposons que l'extrait sec soit ici l'extrait à 100 degrés, c'est-à-dire celui qui est le plus défavorable à ma thèse.

Logiquement, tous les extraits doivent augmenter par suite de la fermentation du sucre qui produit des substances non-sucres restant dans l'extrait.

Ces substances, non dosées comme sucre dans la deuxième opération, ne seront pas déduites du second extrait.

En effet, nous savons que la fermentation du sucre donne, pour 100 parties :

Glycérine	3,00
Acide succinique	0,64
Cellulose, graisses, etc.	1,00

A 100 degrés, dans les conditions acceptées pour le dosage de l'extrait sec, toute la glycérine ne s'évapore pas. Une faible partie de l'acide succinique, bouillant à 140 degrés, est entraînée par la vapeur d'eau, et la totalité des autres substances reste dans l'extrait.

Il est donc permis de supposer que l'extrait sec aurait dû augmenter pour tous ces vins d'environ 3 grammes après fermentation

Toutes les causes d'erreurs dans le dosage de l'extrait sec, ainsi que le pense M. Wolff, paraissent bien résider dans le dosage du sucre et sont les mêmes pour l'analyse par les liqueurs

titrées que pour la pesée du cuivre ; mais elle ne donnent pas, d'une manière générale, des dosages plus élevés, mais bien des chiffres variables, en plus ou en moins, en suivant l'ancienne méthode, ainsi que je m'en suis assuré par un très grand nombre d'expériences.

Cependant, on arrive à doser le sucre dans les vins, presque mathématiquement, en suivant la méthode que j'ai préconisée dans mon *Traité général de la Vigne et des Vins* (pages 487 et suivantes), c'est-à-dire en diluant le vin avant d'ajouter les réactifs et non après, et en employant une liqueur à plusieurs titres, dosée dans des conditions données, et qu'on doit suivre scrupuleusement pour le dosage du sucre dans les vins.

Il y a donc lieu de refaire ces expériences en plus grand nombre et en suivant les observations que je viens de présenter.

Salicylate ferrique, nouvel indicateur pour l'acidimétrie ;

Par M. Jules Wolff.

Lorsqu'on dissout de l'acide salicylique dans un excès de soude au dixième, qu'on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer étendu, et qu'on neutralise la soude en excès par de l'acide sulfurique à 10 p. 100, on observe les phénomènes suivants : la liqueur, qui était jaune clair et transparente au début, prend, après saturation de la soude, une coloration rouge-sang, puis passe au violet foncé; enfin, la teinte pâlit et disparaît, et le liquide redevient clair. Un excès d'acide amène la précipitation de l'acide salicylique. C'est à la suite de nombreuses observations que nous avons trouvé que la coloration rouge-sang correspond au point de saturation de la soude par l'acide. La sensibilité de la réaction s'accroît avec la dilution des liqueurs.

En effet, plus les solutions acides et alcalines devenaient faibles, plus la réaction devenait sensible ; elle est encore très sensible avec des solutions N/10 de soude et d'acides sulfurique ou chlorhydrique. En opérant avec des solutions normales ou N/10 de soude et d'acide sulfurique, additionnées de salicylate de fer rouge, rendu sensible à l'aide de ces mêmes solutions, nous avons constaté qu'une seule goutte de soude ou d'acide produisait un virage très net au moment précis de la saturation. Les solutions étaient très exactement titrées à l'aide de la phtaléine du phénol et correspondaient parfaitement volume à volume. On suit bien les différentes phases de l'opération en versant, dans un vase contenant de 50 à 70 cc. d'eau distillée, 10 cc. d'acide sulfu-

rique normal, ajoutant l'indicateur, puis, goutte à goutte, la solution de soude.

Le liquide, d'abord incolore, au fur et à mesure de la neutralisation de l'acide par la soude, se colore en violet clair, puis la coloration s'accentue, devient de plus en plus intense et, enfin, passe rapidement au jaune-garance et au jaune clair ; une seule goutte fait passer la teinte garance à la teinte jaune, qui indique le commencement de l'alcalinité. Au bout de quelques instants, la nuance jaune repasse spontanément au jaune-garance. Ce changement est dû à l'acide carbonique.

Nous nous sommes assuré de ce fait en ajoutant, dans deux solutions préparées de la même façon, un petit excès de soude, de manière à les faire virer au jaune persistant. Dans l'une, à l'aide d'un tube de verre, nous insufflons de l'air chargé de l'acide carbonique provenant de la respiration, et, au bout de quelques minutes, nous voyons le liquide se colorer en jaune-foncé, puis en rouge-garance. Cette nuance persiste, même en présence d'un grand excès d'acide carbonique. La solution témoin, pendant ce temps, n'a pas changé et est restée jaune-clair. L'eau ordinaire, qui est toujours calcaire, fait virer la solution garance au jaune clair. Après avoir essayé l'action de divers acides sur notre indicateur, nous avons constaté qu'il est très sensible aux acides sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ; il est encore sensible aux acides valérianique, acétique et formique, mais il est à peine sensible aux acides tartrique et citrique ; il n'est pas sensible aux acides carbonique, sulfureux, arsénieux, oxalique et borique.

Sa sensibilité vis-à-vis des bases alcalines est très grande. Avec les acides phosphorique et fluorhydrique, la coloration violette ne se produit pas, et on ne peut même titrer de l'acide sulfurique ou tout autre acide en leur présence. Comme le réactif est très sensible à la plupart des acides minéraux et aux bases alcalines, il peut très bien servir aux essais acidimétriques ordinaires. La présence du sulfate d'ammoniaque dans les liqueurs ne nuit pas à la netteté du virage, contrairement à ce qui se produit avec la phtaléine du phénol.

Dans un titrage acidimétrique ordinaire, on ne s'arrêtera qu'à la limite jaune-clair, qui indique exactement le commencement de l'alcalinité.

Quant à la nature exacte de notre réactif, nous n'avons pu la déterminer avec certitude. Aussi, n'est-ce qu'en observant un certain nombre de faits et en les coordonnant que nous avons

été amené à établir une formule convenable pour la préparation de notre indicateur.

Lorsqu'on verse, dans une solution concentrée de salicylate de soude, du perchlorure de fer étendu, en ayant soin de maintenir la liqueur neutre, on observe d'abord une coloration rouge intense, puis l'addition d'une quantité croissante de perchlorure amène la formation d'un précipité brun-rougeâtre. Ce précipité a été recueilli sur un filtre, lavé à l'eau et à l'éther, puis examiné. Une partie de ce précipité a été séchée, pesée et calcinée. Le poids d'oxyde ferrique obtenu répond sensiblement à la formule du salicylate ferrique.

Ce composé est insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais il se décompose lentement en colorant l'eau en violet-rose ; il est insoluble dans l'alcool bouillant et l'éther. Les acides sulfurique et chlorhydrique très étendus le décomposent, en produisant la coloration violette caractéristique des sels ferriques avec l'acide salicylique. La soude et le carbonate de soude, même très étendus, le décomposent avec précipitation d'oxyde de fer. Le salicylate de soude le dissout à une douce chaleur, en produisant la coloration rouge-sang. Si, en opérant en liqueur étendue, on précipite le fer par la soude et qu'ensuite on rende acide par quelques gouttes d'acide sulfurique très étendu, la coloration violette caractéristique n'apparaît pas au début et ne se développe que très lentement, car l'acide sulfurique très dilué ne dissout que difficilement l'oxyde de fer en suspension dans le liquide. Si, à ce moment, on ajoute à la liqueur du salicylate de soude, la coloration rouge se produit aussitôt ; cette coloration passe au violet par une trace de soude. On remarque aussi qu'en présence d'un excès de salicylate de soude, l'oxyde de fer ne précipite plus en liqueur alcaline. Le salicylate de soude joue donc un rôle très actif dans les réactions qui se produient et se trouve, par là, tout indiqué pour entrer dans la composition de notre indicateur.

En résumé, l'indicateur paraît répondre, par son mode de formation, au salicylate double de sodium et de fer, qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent à l'état cristallisé, mais dont nous poursuivons actuellement l'étude.

Nous insisterons aussi sur la particularité que présente notre indicateur de se décolorer en présence d'un excès d'acide. On pourra, dans bien des cas, se guider sur cette propriété et éviter ainsi d'ajouter dans les liquides soumis à l'analyse un trop grand excès d'acide.

Préparation du réactif. — Faire dissoudre environ 6 gr. de

salicylate de soude dans 25 cc. d'eau distillée ; ajouter goutte à goutte du perchlorure de fer étendu (solution de chlorure ferrique de densité 1.280 étendu au vingtième), jusqu'à ce qu'un léger trouble persiste ; filtrer et étendre avec l'eau distillée à 200 cc..

Diviser la liqueur en deux portions égales, qu'on rendra sensibles séparément. Pour mieux apercevoir le virage des teintes, on verse le liquide dans deux vases cylindriques de grand diamètre. On a ainsi une faible épaisseur de liquide et beaucoup de transparence ; on place les vases sur du papier blanc et on a soin d'opérer au jour. Ces dispositions étant prises, on procéde au virage des teintes et l'on opére de façon que l'une des portions corresponde au virage par la soude, (c'est-à-dire à l'orangé foncé) et l'autre au virage par l'acide (c'est-à-dire au rouge) (1). On mélange alors les deux liqueurs et on y fait dissoudre 10 gr. de salicylate de soude en poudre. On a ainsi un réactif concentré et sensible, dont on prélève environ 1 cc pour les essais.

On peut aussi préparer rapidement le réactif en faisant dissoudre 2 gr. d'acide salicylique dans 10 cc. de soude au 1/10 ; on ajoute 90 cc. d'eau distillée et 5 cc. de la solution de perchlorure de fer étendu au 1/20 indiquée plus haut ; on rend sensible et on ajoute 4 à 5 gr. de salicylate de soude en poudre.

Nous avons voulu voir si, par analogie. les homologues de l'acide salicylique et les acides phénols contenant un groupe OH voisin du groupe COOH, et donnant une coloration intense par les sels ferriques, seraient susceptibles de fournir des indicateurs jouissant de propriétés analogues ou différentes du précédent. Nos essais ne nous ont pas donné des résultats bien satisfaisants, et parmi les composés que nous avons examinés, les acides résorcyliques sont les seuls qui se comportent comme l'acide salicylique.

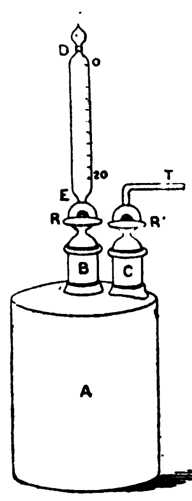
REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage rapide de l'acide carbonique dans divers gaz. — MM. LEO VIGNON et L. MEUNIER. (*Comptes rendus* du 19 février 1900, p. 513). — La méthode consiste à saturer l'acide carbonique du mélange gazeux par une solution titrée d'eau de chaux additionnée de phénolphtaléine. La proportion du gaz

(1) On saisit mieux le virage en se servant, au début, de solutions de soude et d'acide sulfurique à 1/10. Puis on prend des solutions N et N/2. L'œil s'y habitue très vite.

carbonique est mesurée par le volume d'eau de chaux employé, déduction faite du volume absorbé pour la coloration de la phtaléine.

L'appareil, représenté par la figure ci-contre, est jaugé avec de l'eau, puis rempli de gaz par déplacement. On laisse prendre au gaz la température T et la pression extérieure H, en ouvrant et fermant rapidement le robinet R'. Le flacon A contient, avant d'y admettre le gaz, 40 cc. d'alcool à 93° et 10 gouttes de solution de phénolphtaléine. On fait couler goutte à goutte l'eau de chaux contenue dans la burette, jusqu'à coloration rose persistante. Après chaque addition, la burette est fermée avec le bouchon F et l'on agite énergiquement l'appareil ; les dernières portions d'acide carbonique étant absorbées lentement, l'essai doit être prolongé pendant 20-25 minutes. Si le gaz contient de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré, on lui fait traverser, avant de le recueillir, une solution acétique faible d'acétate de plomb. L'eau de chaux est introduite dans l'appareil en refroidissant le flacon par un courant d'eau. Soit n le nombre de cc. d'eau de chaux employée, V étant la capacité du flacon ; le volume du gaz à 0 degré et 760 millimètres sera :



$$V \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367\,T}$$

D'autre part, le volume d'acide carbonique à 0 degré et 760 millimètres correspondant à n cc. d'eau de chaux contenant par litre 1 gr. 8 de Ca $(OH)^2$, est, en litres :

$$\frac{44 \times 1{,}8 \times n}{74 \times 1000 \times 1.965} = \frac{19{,}8 \times n}{36352{,}5} = 0{,}000544\ n$$

1 cc. d'eau de chaux correspond donc à 0 cc. 544 de CO^2 à 0 degré et 760 millimètres. 1 litre de gaz, dans ces mêmes conditions de température et de pression, contiendra :

$$\text{litres de } CO^2 = \frac{\dfrac{19{,}8 \times n}{36352{,}5}}{\dfrac{VH}{760\,(1 + 0{,}00367T)}} = \frac{19{,}8 \times n\,(1 + 0{,}00367T)\,760}{VH \times 36352{,}5}$$

Cette méthode permet de doser rapidement l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage, l'air confiné, les gaz des hauts fourneaux, les gaz des foyers, etc., à la condition que ces gaz ne contiennent pas de gaz acides autres que l'acide carbonique. G. S.

Nouveau procédé de dosage de l'aluminium. — M. A. STOCK (*Comptes rendus* du 22 janvier 1900). — Lorsqu'on fait réagir un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse sur une solution d'un sel d'alumine, il se forme un précipité d'alumine hydratée, et une quantité correspondante d'iode est mise en liberté, d'après l'équation suivante :

$$Al^2(SO^4)^4 + 5KI + KIO^3 + 3H^2O = 2Al(OH)^3 + 3SO^4H^2 + 6I$$

A froid, la réaction n'est complète qu'après un temps très long ; elle s'effectue en quelques minutes, si l'on opère à la chaleur du bain-marie et si l'on élimine par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

La solution dans laquelle on dose l'aluminium ne doit pas être alcaline ; elle ne doit pas davantage être acide, et, si elle l'était, l'acidité devrait être neutralisée par la soude.

Pour effectuer le dosage, on ajoute un excès de réactif, formé d'un mélange à parties égales d'une solution d'iodure de potassium à 25 p. 100 et d'une solution saturée d'iodate de potasse (6 à 7 p. 100) ; après cinq minutes, on décolore, au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude à 20 p. 100, l'iode mis en liberté, et l'on ajoute un peu du mélange iodique, afin d'être sûr d'en employer un excès ; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure ; il se forme un précipité floconneux, qu'on jette sur un filtre en employant un entonnoir de Joulie, et on traite ensuite comme dans la méthode de précipitation par l'ammoniaque.

Les résultats que donne ce procédé concordent avec ceux que donne le procédé consistant à précipiter l'alumine par l'ammoniaque.

Le dosage n'est pas influencé par la présence de l'acide borique ; la méthode n'est pas applicable aux cas où la solution renferme de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique.

En présence de l'acide phosphorique, on obtient un précipité qui se rapproche, après calcination, de la formule $2Al^2O^3Ph^2O^5$; si l'acide phosphorique en solution est en excès par rapport à cette formule, le précipité en renferme une quantité supérieure, qui s'élimine lentement dans les lavages, pour ne laisser finalement que la quantité d'acide phosphorique correspondant au phosphate $2Al^2O^3Ph^2O^5$, produit final de la calcination.

Lorsqu'on précipite l'alumine par l'ammoniaque en présence d'un sulfate, le précipité d'alumine hydratée retient toujours de l'acide sulfurique ; le précipité obtenu par l'addition du mélange iodique à une solution d'alun contenant 0 gr. 2078 d'alumine se dissout complètement dans HCl chaud, sans donner le moindre louche avec le chlorure de baryum ; cependant, si la quantité de sulfate est notable, il peut y avoir entraînement de SO^4H^2. Ainsi, dans une expérience où M. Stock avait ajouté à la même quantité de solution d'alun 1 gr. de sulfate de potasse, il a constaté la présence de SO^4H^2 dans le précipité.

L'absence complète du soufre dans les précipités obtenus par M. Stock montre que ce n'est pas l'hyposulfite ajouté pour détruire l'iode qui complète la précipitation de l'alumine ; on peut, d'ailleurs, en supprimer l'emploi, à condition de chauffer pendant une heure et d'employer, pour éviter le dépôt de l'iode, un réactif renfermant une quantité double d'iodure de potassium. En l'absence d'hyposulfite, le précipité est même plus dense et plus facile à laver ; néanmoins, M. Stock recommande d'employer l'hyposulfite, pour être certain qu'on a un excès de mélange iodique et pour éviter les inconvénients de la filtration d'une solution chaude d'iode.

Dosage de la matière grasse dans le lait et dans le fromage. — M. LINDET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1900). — Le procédé que propose M. Lindet repose sur la propriété que possède la résorcine, en solution concentrée, de dissoudre la caséine, propriété signalée par M. Tswet. 100 cc. d'une solution aqueuse de résorcine à parties égales dissolvent 23 p. 100 de caséine. En présence de la résorcine, le lait se désémulsionne et la matière grasse monte à la surface.

Il arrive parfois que de petits grumeaux de caséine, simplement gonflés et non dissous, restent émulsionnés avec le beurre ; souvent même, on voit, à la surface du liquide chauffé, cette émulsion se produire ; ce phénomène résulte de ce que la vapeur d'eau condensée sur les parois du tube retombe et, étendant la solution de résorcine, précipite de la caséine, qui ne reste dissoute que si la solution est concentrée. On évite cet inconvénient en alcalinisant le lait avec 2 gouttes de soude à 36° pour 5 cc. de lait ; cette quantité d'alcali est insuffisante pour saponifier la matière grasse.

Dosage dans le lait. — L'appareil dont se sert M. Lindet est une ampoule cylindrique en verre, d'une contenance de 15 cc., fermée, d'un côté, par un bouchon de caoutchouc dans lequel glisse à frottement un tube de verre, qui sert, au cours de l'opération, à pousser la matière grasse dans le tube gradué, et terminée, du côté opposé, par un tube gradué étroit et ouvert à son extrémité ; la graduation de ce tube est établie de manière à indiquer le taux de beurre pour 100 cc. de lait ; dans ce but, M. Lindet a calculé que 1 gr. de beurre représente, à la température du bain-marie, un volume qui, mesuré à 15 degrés, serait de 1 cc. 154. Comme il opère sur 5 cc. de lait, chaque division du tube, correspondant à 1 p. 100 de matière grasse, contient, à 15 degrés, 0 cc. 0577. Le tube porte 6 divisions, et chacune de celles-ci est graduée en dixièmes.

Pour se servir de l'appareil (1), on le place verticalement, le

(1) Cet appareil se trouve chez M. Jolliot, constructeur, 8, rue Flatters.

tube gradué dirigée vers le bas, c'est-à dire dans une position inverse de celle représentée dans la figure ci-contre ; ce tube gradué ayant été bouché par un caoutchouc muni d'une pince ou d'une baguette de verre, on le remplit de mercure, afin d'éviter qu'il soit souillé par de la caséine qui, étant donné le faible diamètre du tube, s'y dissoudrait mal ; on introduit alors dans l'ampoule 5 gr. de résorcine, 5 cc. de lait, 2 gouttes de soude à 36° et une goutte d'une solution de matière colorante (violet de gentiane ou rouge de fuchsine) (1) ; on bouche l'ampoule, en ayant soin de laisser saillir au dehors la baguette de verre ; on assujettit le bouchon à l'aide d'un fil de cuivre ; on retourne l'appareil, et, après avoir fait tomber le mercure dans l'intérieur de l'ampoule, on enlève le caoutchouc qui fermait le tube gradué ; on place alors l'appareil dans un bain-marie d'une hauteur telle que le tube gradué plonge presque complètement dans l'eau bouillante (on peut entourer tout l'appareil avec un fil de cuivre terminé à sa partie supérieure par un crochet qu'on applique sur le bord du bain-marie) ; on bouche avec le doigt le tube gradué, et on agite horizontalement à deux reprises différentes, en réchauffant chaque fois l'appareil au bain-marie.

La chambre d'air qui existe entre la surface du liquide et l'orifice du tube gradué et qui était indispensable pour l'agitation, n'étant plus nécessaire alors que la matière grasse est séparée, on pousse la baguette de verre dans l'ampoule, et on remplit celle-ci d'une quantité de mercure suffisante pour combler à peu près complètement le vide (on se sert, à cet effet, d'un entonnoir rempli de mercure, dont la douille est reliée, par un caoutchouc muni d'une pince, à un tube effilé qu'on adapte sur l'orifice du tube gradué).

Lorsque le mercure est introduit, on replace l'appareil dans le bain-marie ; on le fait rouler verticalement entre les doigts ; on pousse la matière grasse dans le tube gradué, lorsqu'elle est bien éclaircie, en enfonçant doucement la baguette de verre (il faut éviter de faire ce transfert trop rapidement, avant que la matière grasse soit nettement séparée de la couche aqueuse sous-jacente, car la séparation se ferait difficilement dans le tube à cause de son faible diamètre) ; on laisse l'appareil au bain-marie jusqu'à ce que la hauteur de la couche

(1) L'addition d'une matière colorante, dont l'idée est due à M. Forestier, a pour but de rendre plus visibles les deux couches superposées, la couche inférieure, qui est une solution aqueuse de résorcine et de caséine, étant seule colorée.

butyreuse ne change pas après deux lectures faites à dix minutes d'intervalle.

L'opération dure environ une demi heure ; ce procédé donne des résultats identiques à ceux que fournit l'épuisement à l'éther.

Dosage dans le fromage. — Il est au moins aussi facile de doser la matière grasse dans le fromage par le procédé à la résorcine. L'appareil dont on fait usage est le même, sauf que l'ampoule a une contenance de 18 à 20 cc. ; d'autre part, la graduation du tube est établie de telle sorte que chaque division, représentant 1 p. 100 de matière grasse, ait une capacité de 0 cc. 01154. Le tube porte 50 divisions, et sa graduation donne le taux de beurre pour 100 gr. de fromage. On prend 1 gr. de fromage, et on ajoute environ 15 cc. d'une solution aqueuse chaude de résorcine à parties égales (l'addition de soude est inutile) ; d'un autre côté, il n'y a aucun avantage à ajouter une matière colorante, attendu que le beurre du fromage présente presque toujours une teinte jaune qui le différencie de la couche aqueuse sous-jacente. L'opération est conduite comme pour le lait.

Pouvoir réducteur des urines déterminé par le permanganate de potasse. — M. G. MEILLÈRE (*Tribune médicale* du 7 février 1900). — Byasson a eu l'idée de recourir au permanganate de potasse pour doser certaines substances réductrices dans l'urine (acide hippurique, créatine, créatinine), et il dosait ces substances après avoir enlevé par la baryte les sulfates, carbonates, phosphates et urates, et éliminé par le nitrate de mercure l'urée et les matières azotées.

La technique de ce procédé était délicate ; d'autre part, l'interprétation des résultats était très hypothétique ; c'est ce qui explique qu'il ait été abandonné.

M. Meillère ne cherche pas à doser tel ou tel corps ; il désire simplement déterminer la quantité de permanganate de potasse consommée par l'urine des vingt-quatre heures, autrement dit l'*indice permanganique de l'urine.*

Dès le début de ses recherches, M. Meillère a renoncé au procédé consistant à verser le permanganate de potasse dans l'urine, attendu qu'on peut en ajouter pendant près d'une heure sans obtenir de coloration stable ; il n'en est pas de même lorsqu'on traite l'urine par un excès de permanganate et qu'on évalue ensuite le permanganate non décomposé ; c'est, d'ailleurs, le procédé qu'a adopté le Comité consultatif d'hygiène pour les analyses oxydimétriques effectuées au moyen du permanganate ; mais, au lieu d'opérer en milieu alcalin, comme on le fait quand il s'agit d'une eau, il faut opérer en milieu acide, afin de n'atteindre que les matières incomplètement oxydées.

M. Meillère procède de la manière suivante : il prend, dans un

flacon à large col bouché à l'émeri, 10 cc. d'urine diluée au dixième, qu'il additionne de 20 cc. de SO^4H^2 dilué avec partie égale d'eau ; il ajoute ensuite 60 cc. d'eau et 10 cc. de solution de permanganate de potasse à 1/100 ; il bouche le flacon ; au bout d'une heure, il ajoute 10 cc. d'une solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque équivalente à la solution permanganique. (Pour préparer cette solution, on prend 124 gr. 04 de sulfate double, qu'on dissout dans 600 cc. d'eau distillée bouillie ; on ajoute 100 cc. de SO^4H^2 étendu de son volume d'eau, et on complète 1 litre après refroidissement. Cette solution doit être répartie en petits flacons bien pleins et soigneusement bouchés. On vérifie la pureté du sulfate double de fer et d'ammoniaque employé, sachant que 1 gr. de ce sel donne, par calcination, 204 milligr. de sesquioxyde de fer) ; M. Meillère verse ensuite du permanganate jusqu'à coloration rose clair.

Le nombre de cc. de permanganate employé représente le nombre de centigr. de permanganate consommé par 1 cc. d'urine ; ce chiffre est multiplié par le nombre de cc. d'urine émis en vingt-quatre heures. Le produit obtenu constitue ce que M. Meillère appelle l'*indice permanganique de l'urine*.

Il est bon de faire un essai à blanc, c'est-à-dire sans urine, avec les réactifs employés, de manière à déterminer le coefficient de correction.

Il convient de prendre, pour la détermination de l'indice permanganique, la moyenne de trois déterminations journalières successives, cet indice variant dans de notables proportions d'un jour à l'autre.

Pour les urines albumineuses, il faut préparer la dilution au 1/10 en faisant bouillir 10 cc. d'urine exactement mesurés à froid, auxquels on a ajouté de l'eau en quantité suffisante pour compléter 100 cc., et on filtre.

Pour les urines riches en acide urique, on se rappellera que 1 gr. de permanganate oxyde 2 gr. 320 d'acide urique.

Il conviendrait aussi de faire subir également une correction aux déterminations faites sur les urines sucrées ; le problème est plus complexe dans ce cas, parce que la quantité de permanganate employée n'est pas rigoureusement proportionnelle à la quantité de glucose.

L'indice permanganique peut être comparé aux chiffres représentant les quantités d'urée et d'acide urique contenus dans l'urine; ces rapports (uréo-permanganique et urico-permanganique) présentent la physionomie réelle des oxydations organiques.

Existence problématique de l'indican dans l'urine. — M. COTTON (*Nouveaux remèdes* du 8 janvier 1900). — Lorsqu'on distille l'urine normale avec 1/20 de son poids d'AzO^3H,

on obtient, comme résidu de la distillation, un charbon brun noirâtre, qu'on sépare par filtration ; ce charbon est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, précipitable par les acides ; il contient une forte proportion d'azote. Il abandonne à l'éther, au toluène et surtout au chloroforme une matière colorante rouge violacé ; comme cette matière colorante est insoluble dans l'éther de pétrole, on traite le charbon par ce liquide, avant le traitement par le chloroforme, afin de lui enlever les acides gras et l'acide benzoïque qu'il peut contenir.

La solution chloroformique du charbon en question abandonne, après évaporation, une substance qui se présente sous forme de cristaux prismatiques colorés ; cette substance n'est pas de la murexide, attendu que l'acide urique, traité de la même manière ne donne rien de semblable. Elle n'a pas davantage d'analogie avec le composé coloré que forme le furfurol avec l'urée.

Ce corps est le produit d'oxydation de la substance à laquelle les urologistes ont donné à tort le nom d'indican et qui n'a pas été jusqu'ici isolée ; ce n'est pas de l'indican, attendu que ce corps, retiré du fustet ou de l'indigo, est détruit par AzO^3H et par les oxydants énergiques, ce qui n'a pas lieu pour le corps retiré de l'urine ; ce dernier se rapprocherait plutôt, aux yeux de M. Cotton, des azoïques du phénol.

Le corps que M. Cotton a retiré de l'urine normale a été obtenu par lui avec l'urine des herbivores ; il ne se trouve pas dans la bile ni dans les matières fécales.

Pour l'obtenir, il faut observer certaines précautions ; il est indispensable de concentrer l'urine dans un ballon à long col ou mieux par distillation dans des vases communiquants, de façon à éviter autant que possible le contact de l'air ; le mélange d'urine et d'AzO^3H prend peu à peu, même à froid, une coloration rosée, qui va en s'accentuant dans les premiers temps de la distillation ; cette nuance disparaît ensuite, et c'est à ce moment que la matière colorante se forme et se dépose ; pour en obtenir le maximum, il est utile de pousser l'évaporation à 60 p. 100. Si la concentration est moindre, le rendement est faible ; si elle est poussée plus loin, la matière colorante disparaît.

Comparaison de la valeur des procédés d'épuration des eaux. — M. MALMÉJAC (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 octobre 1899). — M. Malméjac commence son travail par l'étude des procédés basés sur une action mécanique des substances chimiques employées pour l'épuration ; ces procédés sont : celui de Babès, qui recommande l'alun (0 gr. 25 pour 1 litre d'eau) ; celui de Werner, qui ne diffère de celui de Babès que par addition de 0 gr. 10 de carbonate de soude à l'alun ; celui d'Almen (d'Upsal), qui emploie, pour 1 litre d'eau, 6 gouttes de perchlorure de fer et 3 cc. d'eau de chaux ; enfin, celui de Man-

get, qui ne diffère de celui d'Almen que par la substitution de 3 cc. de solution saturée de bicarbonate de soude à l'eau de chaux.

Les expériences de M. Malméjac ont porté sur une eau ayant un degré hydrotimétrique de 63 ; cette eau contenait un nombre incalculable de germes.

Le procédé Almen, à cause de la chaux, a seul influé sur le degré hydrotimétrique et l'a augmenté.

Les procédés Manget et Almen (au perchlorure de fer) ont diminué, en milieu alcalin ou en milieu acide, la proportion de matière organique de 60 p. 100 environ ; le procédé Werner n'en enlève que 33 p. 100, et celui de Babès 25 p. 100.

Les quatre procédés diminuent également le coefficient d'altérabilité.

Le procédé le plus rapide est celui de Werner (15 heures) ; viennent ensuite ceux d'Almen et de Manget (18 heures), et celui de Babès (24 heures).

Le nombre des germes tombe à 600 par les deux procédés à l'alun, de Babès et de Werner, tandis qu'il ne tombe qu'à 1.700 par les procédés au perchlorure de fer de Manget et d'Almen. Mais si, à ce point de vue, les procédés de Babès et de Werner sont plus efficaces, il n'en est pas de même relativement à la séparation de certaines matières organiques, telles que l'urée, le glycocolle, la tyrosine, la leucine, etc , dont la présence rend l'eau suspecte.

Le prix de revient de ces quatre procédés est de 15 à 25 centimes pour 1.000 litres d'eau.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique de la potasse. — MM. ADIE et WOOD (*The Chemist and Druggist*, février 1900, p. 289). — La méthode proposée par les auteurs est basée sur la précipitation de la potasse à l'état de nitrite double de potassium et de cobalt, $K^6Co^2(AzO^2)^{12} + 3H^2O$, et titrage en retour de l'acide nitreux par le permanganate de potasse.

Mode opératoire. — La solution est traitée par le carbonate de soude, pour éliminer les bases précipitables, puis concentrée à un petit volume, acidifiée par l'acide acétique et mélangée avec un excès de solution de nitrite double de soude et de cobalt. On laisse en repos pendant vingt quatre heures, et, au bout de ce temps, le précipité est filtré dans un creuset de Gooch, lavé plusieurs fois avec une solution d'acide acétique à 10 p. 100 et finalement une fois avec de l'eau pure.

Le filtre d'amiante contenant le précipité est placé dans un becherglass et traité à l'ébullition par une solution diluée de soude ; on filtre et on amène au volume de 100 cc.; 20 cc. de cette liqueur sont acidifiés par SO^4H^2, dilués et titrés rapidement avec une solution de permanganate de potasse.

Les auteurs ont constaté que la fin de la réaction est plus nette à saisir, lorsqu'on ajoute un excès de permanganate à la solution nitreuse et qu'on titre cet excès avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude.

En opérant l'essai précédent sur un sel pur de potassium, les auteurs ont reconnu que le précipité de nitrite double de potassium et de cobalt, au lieu de posséder la formule indiquée plus haut, avait la constitution suivante : $K^2HCo^2(AzO^2)^6$.

En calculant d'après cette dernière formule, les auteurs ont trouvé qu'un échantillon de kaïnite donne, par leur méthode, 12,13 p. 100 de K^2O et 12,03 p. 100 avec le chlorure de platine ; un sulfate commercial de potasse a donné 50,44 p. 100 de K^2O avec la méthode volumétrique et 50 p. 100 avec le chlorure de platine. H. C.

Nouveau réactif des sels de potassium. — M. E. WORNER (*Pharmaceutische Post,* 1900, p. 113). — Le nouveau réactif préconisé par l'auteur consiste tout simplement en une solution d'acide phosphomolybdique à 10 p. 100 ; ce réactif, versé dans une solution acide d'un sel de potassium, détermine un précipité cristallin de phosphomolybdate de potassium ; en solution neutre, ce précipité est très divisé.

La réaction est assez sensible, puisqu'une solution renfermant 0,1 p. 100 de potasse donne un trouble laiteux au bout d'une heure ou deux.

Lorsqu'on opère sur des solutions très étendues, une douce chaleur ou l'addition d'alcool favorise la précipitation.

L'ammoniaque donne également naissance à la formation d'un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque ; lorsqu'on doit rechercher la potasse dans un mélange contenant de l'ammoniaque, on commence par chasser celle-ci en ajoutant de la soude à la solution et en chauffant à l'ébullition ; on précipite ensuite la potasse dans le liquide ainsi obtenu, après l'avoir acidulé. C. F.

Dosage électrolytique du zinc en présence du manganèse. — M. J. RIEDERER (*Journ. of american chem. Soc.*, 1899, p. 789). — L'auteur a reconnu que le zinc se sépare sous l'influence d'un courant électrique, lorsqu'il est dissous à l'état de sulfate et qu'il ne doit exister dans la solution, ni nitrates, ni chlorures.

On emploie les réactifs suivants :

Solution d'acide lactique, contenant 0 gr. 937 d'acide pour 1 cc.

Solution de lactate d'ammoniaque, contenant 0 gr. 500 de sel pour 1 cc..

Sulfate d'ammoniaque.

Le volume total de la solution à électrolyser doit être de 230 cc ; la cathode en platine argenté a une surface de 150 cent. carrés ; la distance entre les deux électrodes doit être de 1 cent. 5 ; la température de la solution, 26 degrés ; la force électromotrice du courant, 4 volts, ce qui équivaut à 1 volt 5 et 0,20 à 0,26 ampères pour une surface de cathode de 100 cent. carrés. Le temps employé à l'électrolyse varie de 4 à 5 heures et demie.

Aucune trace de manganèse ne se dépose sur la cathode ; quelquefois cependant, il peut s'en déposer sur l'anode une petite quantité à l'état d'oxyde hydraté.

Le dépôt de zinc est lavé avec l'eau, avec l'alcool, puis avec l'éther, et on pèse après dessiccation à l'étuve et refroidissement dans un dessiccateur. Le liquide, durant l'électrolyse, prend une couleur brune, lorsqu'il contient du manganèse, mais celle-ci disparaît très rapidement après la fermeture du courant.

Les résultats obtenus par cette méthode, en employant un mélange en proportions connues de sulfate de zinc et de sulfate de manganèse, n'ont pas varié de plus de 0,10 p. 100 pour la détermination du zinc.

La proportion des réactifs employés et celle des sulfates de zinc et de manganèse ont été les suivantes :

Acide lactique, 0 gr. 750 à 0 gr. 380.

Lactate d'ammoniaque, 5 gr.

Sulfate d'ammoniaque, 2 gr.

Zinc à l'état de sulfate hydraté, 0 gr. 50.

Manganèse à l'état de sulfate hydraté, 0 gr. 16 à 2 gr.

H. C.

Analyse du vert de Paris ou vert de Schweinfurt. — M. Th. STILLMANN (*Chemical News*, 1899, p. 250). — Le vert de Paris pur peut être considéré comme un acéto-arsénite de cuivre, combinaison d'acide arsénieux, d'acide acétique et d'oxyde de cuivre dans les proportions suivantes :

Acide acétique ..	10,06
— arsénieux.	58,65
Oxyde de cuivre.	31,29
	100,00

Il est très rare de rencontrer un produit d'une composition aussi simple ; l'arsenic peut y exister à l'état d'acide arsénieux et d'acide arsénique, et le cuivre sous la forme d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique. De plus, les différents verts vendus dans le

commerce sont sujets à de nombreuses falsifications, par l'addition de produits étrangers, parmi lesquels on a constaté la présence du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, du chromate de plomb, de l'oxyde de zinc et du carbonate de chaux.

L'auteur a établi un schéma d'analyse pour les verts de Paris contenant les divers sels ci-dessus indiqués.

On traite un échantillon du vert par AzO^3H dilué et ajouté en excès; on chauffe, on filtre, on lave le filtre avec de l'eau chaude et on obtient :



Examen de la solution I. — Celle-ci est additionnée d'un léger excès de SO^4H^2 dilué et évaporée à sec dans une capsule ; on laisse refroidir; on ajoute au résidu de l'évaporation de l'acide sulfurique dilué; on chauffe, on filtre et on lave le filtre avec de l'eau. On obtient :

Un résidu	Une solution
$PbSO^4$	II

Le résidu est séché sur son filtre, calciné, pesé et transformé par le calcul en $PbCrO^4$.

Examen de la solution II. — On fait passer dans celle-ci un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, en élevant la température du liquide vers 70 degrés. On filtre et on lave le précipité avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré. On obtient :

Un résidu	Une solution
CuS et AsS^3	III

Examen du résidu. — On transporte ce résidu dans un becherglass et on l'additionne d'un excès d'une solution de sulfure de sodium ; on chauffe légèrement pendant une dizaine de minutes; on filtre et on lave le résidu insoluble avec de l'eau ; on obtient :

Un résidu	Une solution
CuS	IV

Le résidu est dissous dans l'acide nitrique dilué ; on filtre pour séparer le soufre, et on détermine le cuivre dans le filtratum par l'électrolyse ; on obtient Cu.

Examen de la solution IV. — Celle-ci est acidulée par HCl ; on la traite par l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation ; on filtre ; on lave avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré et on détermine l'arsenic par la méthode de Kessler ; on obtient par le calcul As^2O^3.

Examen de la solution III. — Celle-ci est mise à bouillir, pour

éliminer l'hydrogène sulfuré, et rendue alcaline avec de l'ammoniaque (1) ; on chauffe, on filtre et on lave le filtre avec de l'eau chaude : on obtient :

Un résidu	Une solution
$Cr^2(OH)^6$	V

Examen du résidu. — Celui-ci est séché sur son filtre, calciné et pesé à l'état de Cr^2O^3 ; on calcule à l'état de $PbCrO^4$. (Ce poids d'oxyde de chrôme doit correspondre au plomb trouvé dans la solution I et dosé à l'état de $PbSO^4$).

Examen de la solution V. — On la traite par l'hydrogène sulfuré à saturation ; on filtre et on lave le résidu insoluble retenu sur le filtre avec de l'eau contenant quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque ; on obtient :

Un résidu	Une solution
ZnS	VI

Examen du résidu. — Le résidu est dissous dans HCl dilué avec beaucoup d'eau ; on chauffe et on précipite la solution par le carbonate de soude, ajouté en très léger excès ; l'ébullition est maintenue pendant trois minutes ; on filtre le précipité de carbonate de zinc ; on lave soigneusement avec de l'eau chaude ; on sèche ; on calcine et l'on pèse à l'état de ZnO.

Examen de la solution VI. — On la porte à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, puis un excès de solution d'oxalate d'ammoniaque ; on laisse reposer pendant deux heures ; on filtre le précipité d'oxalate de chaux ; on lave avec de l'eau contenant 1/10 de son volume d'ammoniaque ; on sèche, on calcine et l'on pèse à l'état de CaO et on calcule $CaCO^3$ correspondant.

Examen du premier résidu formé par $BaSO^4$ *et* $PbSO^4$. — Celui-ci est placé dans un becherglass, et on lui ajoute un excès de solution saturée d'acétate d'ammoniaque ; on chauffe pendant une dizaine de minutes ; on filtre le résidu insoluble ; on lave celui-ci avec de l'eau chaude ; on obtient :

Un résidu	Une solution
$BaSO^4$	VII

Le résidu est séché sur son filtre, calciné et pesé à l'état de $BaSO^4$.

Examen de la solution VII. — On ajoute à celle-ci de l'acide sulfurique dilué ; on évapore à sec dans une capsule ; on reprend le produit de l'évaporation par l'acide sulfurique

(1) Si l'on observe un précipité floconneux blanchâtre, et que quelques gouttes d'ammoniaque ajoutées en excès le dissolvent, ce précipité est de l'oxyde de zinc.

dilué ; on chauffe, on filtre et on lave à l'eau chaude la partie insoluble retenue sur le filtre ; on sèche le filtre et son contenu ; on calcine et on pèse à l'état de $PbSO^4$. H. C.

Dosage rapide du tungstène métallique dans les poudres industrielles. — MM. FRED. IBBOTSON et HARRY BREARLEY (*Chemical News*, 1er décembre 1899, p. 294). — Le tungstène pulvérisé est employé très fréquemment dans quelques aciéries. Cette poudre contient généralement 90 p. 100 de tungstène métallique, 4 p. 100 de silice, environ la même proportion de fer et quelques centièmes de sulfure de manganèse ; quelquefois aussi on y rencontre une petite quantité de molybdène, plus rarement de l'étain et du niobium ; elle contient aussi quelquefois environ 3 p. 100 de carbone, quelques traces de tungstate de soude, d'oxygène, etc..

Le principal élément à doser est le tungstène.

Le procédé usuel, pour le dosage de ce corps dans les produits en poudre, est le suivant : on oxyde à l'état de TgO^3 par calcination au rouge ; on élimine la silice par l'acide fluorhydrique ; on fond avec du carbonate de soude, et on précipite, après traitement par l'eau, avec le nitrate de mercure ; le précipité de tungstate mercureux, après dessiccation et lavage, est calciné, ce qui donne TgO^3. On emploie, pour ce dosage, environ un demi-gramme de matière. Les principales objections qu'on peut faire à ce procédé sont les suivantes : 1° le résidu d'acide tungstique est souvent contaminé par quelques traces de silice ; 2° la petite quantité de matière employée peut donner lieu à des erreurs très importantes ; 3° le temps employé à une semblable analyse est assez long.

Les auteurs croient intéressant de signaler une méthode plus rapide et aussi exacte.

On pèse 3 gr. de matière dans une capsule de platine ; on calcine pour transformer en TgO^3 et on pèse (A) ; on traite par l'acide fluorhydrique et on repèse (B). La différence entre A et B donne la silice. On ajoute de l'eau, puis la moitié de la grosseur d'une noix de soude caustique pure ; on fait bouillir, puis on dilue à 200 ou 300 cc. et on filtre ; on réunit le filtratum et les eaux de lavages (*a*) ; on calcine la partie insoluble et on pèse (C) ; on dissout le résidu insoluble dans une petite quantité d'HCl ; on dilue plusieurs fois le volume ; on filtre, et on pèse le précipité de TgO^3 (D) ; on conserve le filtratum (*b*). Dans les données ci-dessus, B représente TgO^3 + Fe et Mn combinés à TgO^3.

Le fer et le manganèse à l'état d'autres composés sont représentés par C — D.

B — C + D donne la proportion de TgO^3 pour 3 gr. de l'échantillon.

Le filtrat (*a*) et le résidu (D) contiennent la quantité totale du

tungstène, et on peut faire une détermination directe de ce composé, si on le désire. Le filtrat (*b*) contient le manganèse et le fer, lesquels peuvent être séparés et dosés de la manière ordinaire.

Le fer n'est pas toujours présent dans les produits en question.

D'après les expériences de l'auteur, le soufre peut influencer les résultats. Quelquefois, il peut être complètement chassé à l'état d'hydrogène sulfuré, lorsqu'on traite par HCl dilué, ou à l'état d'acide sulfureux lorsqu'on calcine; dans tous les cas sa présence est sans importance; mais, s'il n'est pas éliminé par la calcination, les résultats par le *procédé rapide*, sont trop élevés. D'une façon générale, le tungstène métallique chargé de soufre n'est pas employé dans les aciéries, et la première opération à faire est de rechercher le soufre, ce qui est très facile.

Bien que les poudres métalliques de tungstène ne soient pas complètement attaquées par l'eau régale, on peut cependant y reconnaître le soufre ; mais il est préférable de les attaquer au chalumeau, par le nitrate de potasse, puis de dissoudre le produit de la fusion dans HCl et d'évaporer à sec dans une capsule, puis, après traitement par l'eau, de précipiter par le chlorure de baryum la solution obtenue.

L'oxygène a aussi son importance ; le poids atomique du tungstène étant fort élevé, la présence de 2 p. 100 seulement d'oxgène est équivalente à 10 p. 100 d'acide tungstique. La détermination par différence est tout à fait incertaine. La détermination directe de TgO^3 est plus ou moins exacte, lorsqu'on traite à une chaleur modérée l'échantillon par HCl *concentré* ajouté en *grand excès*. Cet acide n'a qu'une action très faible sur le tungstène métallique, et il dissout complètement TgO^3, *lorsqu'il n'a pas été calciné* ; les auteurs ont l'intention de revenir sur ce point prochainement.

Le carbone peut être estimé par calcination du produit dans l'oxygène, et, si l'échantillon a été placé dans une nacelle de platine spacieuse, on peut utiliser le résidu de l'attaque pour le dosage de Si, Tg, Fe et Mn comme on l'a décrit.

H. C.

Dosage titrimétrique de la chaux. — M. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, février 1900, p. 69).— Le procédé de dosage de la chaux par précipitation à l'état d'oxalate et titrage de celui-ci par le permanganate est bien connu en principe, mais très peu employé. Pour avoir un résultat exact, il importe que la chaux soit précipitée entièrement à l'état d'oxalate ; il faut donc éviter la formation de carbonate, qui se produit lorsqu'on ajoute l'oxalate, après avoir rendu la solution alcaline par l'ammoniaque. L'auteur évite cet inconvénient en partant

d'une solution qu'on acidifie nettement par HCl et qu'on chauffe à l'ébullition pour la priver d'acide carbonique. On additionne cette solution d'un excès modéré d'oxalate d'ammoniaque et on la porte de nouveau à l'ébullition ; on ajoute ensuite de l'ammoniaque goutte à goutte, sans cesser de faire bouillir, et jusqu'à réaction alcaline. Le précipité ainsi obtenu se dépose facilement et peut être filtré immédiatement.

On lave l'oxalate à l'eau chaude, par décantation, puis on incline l'entonnoir sur le gobelet qui a servi à la précipitation, et, à l'aide de la pissette, on fait couler la majeure partie du précipité qui avait été entraîné par les eaux de lavage.

On replace l'entonnoir sur le gobelet, et on verse sur le filtre environ 30 cc. de SO^4H^2 au 1/10, chauffé vers 60 degrés. Les dernières traces d'oxalate sont ainsi dissoutes, et l'eau chaude entraîne, par lavage, l'acide oxalique formé. On effectue ensuite le titrage au permanganate en présence d'un excès de SO^4H^2. Le papier du filtre est sans influence, mais on peut facilement s'assurer, par un essai à blanc, du volume de permanganate réduit par quelques traces de matière organique enlevées au filtre.

On peut également appliquer le titrage en retour, en se servant, pour la précipitation de la chaux, d'un volume connu de solution titrée d'oxalate d'ammoniaque et titrant par le permanganate l'excès contenu dans le liquide filtré.

G. S.

Méthode rapide de dosage de la chaux dans les scories de fours. — M. TITUS ULKE (*Engineer and Mining Journal*, 1900, p. 164). — Cette méthode est une modification de celle de F. D. Aller. On dissout 0 gr. 5 de l'échantillon pulvérisé dans 30 cc. d'eau chaude et 6 cc. d'AzO^3H, et on agite de temps en temps pour empêcher la scorie d'adhérer au fond du vase. Les petites quantités de soufre et de charbon non dissoutes peuvent être négligées. On dilue à 150 cc., et on ajoute une goutte de SO^4H^2 pour précipiter le baryum qui peut être présent, puis on fait bouillir. Pendant l'ébullition, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque, en agitant chaque fois, jusqu'à presque neutralité. La solution devient rouge foncé, mais il n'y a qu'un peu de silice précipitée. On ajoute environ 3 gr. d'oxalate d'ammoniaque, et on fait bouillir pendant quelques minutes.

Le fer et la silice restent en solution, et l'oxalate de chaux est précipité en grains assez volumineux ; il est filtré et lavé rapidement. On lave à l'eau chaude, puis à l'ammoniaque et deux fois à l'eau chaude, puis on titre la chaux par le permanganate de potasse.

Ce dosage peut être effectué en 15 à 20 minutes.

P. T.

Détermination quantitative de la cellulose non transformée dans la nitrocellulose. — MM. G. LUNGE et E. WEINTRAUB (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1899, p. 473). — La méthode habituelle de dosage de la cellulose dans la nitrocellulose, au moyen de la solution de sulfure de sodium, n'est pas exacte, car il reste toujours une certaine quantité de nitrocellulose non attaquée. Les auteurs emploient de préférence une solution alcoolique d'éthylate ou de méthylate ou d'amylate de sodium ; la réaction est presque instantanée et complète.

L'opération s'exécute de la manière suivante : on dissout, dans 100 cc. d'alcool, de 2 à 3 gr. de sodium métallique ; on filtre cette solution, et on la mélange avec 100 cc. d'acétone ; on prend 150 cc. de ce mélange, qu'on met dans une capsule de porcelaine contenant 5 gr. de nitrocellulose, et l'on porte la température à 40—50 degrés au bain-marie ; au bout de trente minutes, la réaction est terminée ; on filtre, afin de séparer le précipité, qu'on lave d'abord à l'alcool, et qu'on dissout ensuite dans l'eau ; on filtre et on lave le précipité avec de l'eau légèrement acidulée par HCl. ; généralement, ce premier traitement n'est pas suffisant, et le précipité renferme toujours des traces de nitrocellulose ; on le traite alors pendant quinze minutes au bain-marie à 50 degrés avec les 50 cc. de solution alcoolique d'éthylate de sodium restant ; on filtre sur un filtre taré et on lave à l'eau acidulée, puis on sèche à 100 degrés et on pèse.

F.

Essai de la créosote de bois. — M. L F. KEBLER (*Amer. Journal of Pharmacy*, 1899, p. 409). — La composition des créosotes commerciales varie suivant l'espèce de bois employée pour la distillation et suivant les méthodes de séparation de la créosote des produits distillés. En général, les créosotes sont composées par un mélange de produits phénoliques, et on peut y rencontrer principalement : le phénol (bouillant à 182 degrés), le paracrésol (203 degrés), le xylol (220 degrés), le gaïacol (200 degrés), le crésol (219 degrés), l'homocrésol ou diméthylgaïacol (230 degrés) et le cœrulignol ou propylgaïacol (241 degrés).

La créosote de bois peut être regardée comme consistant en un mélange de gaïacol et de crésol ; mais, dans ces derniers temps, l'auteur a établi qu'il était difficile de rencontrer dans le commerce une créosote contenant plus de 20 p. 100 de gaïacol ; il considère la teneur élevée indiquée par quelques chimistes comme étant due à une imperfection des méthodes d'analyse employées par eux.

La différenciation des créosotes provenant d'espèces de bois différentes est très problématique. Hirschsohn (*Pharm. Zeits. f. Russland*, 1898, p. 801) a décrit quelques procédés pour distin-

guer les créosotes de hêtre des créosotes de bouleau, de sapin et de genièvre ; mais, d'après les expériences de cet auteur, les essais, quoique concluants pour des produits non mélangés, sont complètement incertains lorsqu'il s'agit de mélanges de créosotes provenant de différentes essences de bois.

La créosote de chêne est plus caustique que celle de hêtre, ce qui provient de ce que la première contient plus de monophénols et moins de gaïacol que la deuxième. La proportion de crésol et de ses homologues est la même dans les deux.

La créosote de pin distille vers 200 à 220 degrés et contient 40 p. 100 de monophénols, 20, 3 p. 100 de gaïacol et 37,5 p. 100 de crésol et de ses homologues.

La Pharmacopée des Etats-Unis fixe, comme densité minima d'une créosote, 1.070 à 15 degrés, tandis que la Pharmacopée britannique donne, comme densité la plus basse, 1.079 à 15 degrés.

L'analyse de six échantillons de diverses créosotes américaines est consignée dans le tableau suivant :

	Quantité de substances distillant aux températures ci-dessous.					
Densité	190°-200°	200°-205°	205°-210°	210°-215°	215°-220°	220°-228°
1.0748	5	34	26	23	6	3
1.0748	20	20	30	19	7	1
1.0650	0	0	0	30	25	40
1.0642	0	0	2	37	21	36
1.049	18	12	12	39	14	—
1.069	32	18	10	24	9	4

Pour la détermination du gaïacol, l'auteur recommande le procédé suivant : 5 cc. de créosote sont mélangés avec 50 cc. d'une solution alcoolique à 20 p. 100 d'hydrate de potasse, et les composés cristallins de gaïacol et de crésol, obtenus après un repos de 10 à 30 minutes, sont pressés entre plusieurs doubles de papier à filtre, jusqu'à dessiccation complète. La masse ainsi obtenue est mélangée avec 5 cc. d'une solution à 10 p. 100 de SO^4H^2, puis chauffée, jusqu'à ce que le gaïacol et le crésol viennent nager à la surface. On ajoute ensuite de l'eau, jusqu'à ce que la couche huileuse tombe au fond du vase à réaction : on décante la couche aqueuse, puis on ajoute 4 cc. d'ammoniaque. Le gaïacol, dans ces conditions, se transforme immédiatement en un composé solide et cristallin, et, après quelques instants, le crésol donne un composé semi-cristallin. Si l'on traite ce mélange par la benzine, le dernier composé se dissout, et le composé ammoniacal de gaïacol, resté insoluble, peut être séparé par décantation ou filration, puis lavé. Finalement, on le traite avec SO^4H^2 à 10 p. 100 et on extrait le gaïacol mis en liberté avec la benzine ; on évapore dans une capsule tarée, puis on pèse.

Pour rechercher le phénol dans une créosote, on opère de la façon suivante : un volume de l'échantillon est mélangé avec un mélange de 3 parties de glycérine et une partie d'eau, et on laisse les liquides se séparer. La diminution de volume de la créosote employée représente approximativement la quantité des impuretés phénoliques.

D'après l'auteur, on doit considérer comme une bonne créosote pharmaceutique celle qui présente les caractères suivants :

Poids spécifique non inférieur à 1.080 à 15 degrés.

Point d'ébullition compris entre 200 et 220 degrés.

Réaction neutre.

Essai avec la solution alcoolique de potasse indiquant une certaine quantité de gaïacol. H. C.

Dosage du thallium à l'état de chromate. — MM. BROWNING et HUTCHINS. (*Zeits. f. anorg. Chemie.*, 1899, p. 380). — La solution de nitrate de thallium, rendue nettement alcaline au moyen de quelques gouttes de carbonate de potassium, est chauffée à 70-80 degrés. On ajoute alors un léger excès de bichromate de potasse. Lorsque la précipitation est complète, et pendant que la solution est encore chaude, on filtre le chromate sur de l'amiante; on le sèche sur une petite flamme et on le pèse.

On peut aussi doser volumétriquement le thallium; dans ce cas, on ajoute un excès de bichromate de potasse dont on connait le titre, et on dose ensuite l'excès de chromate contenu dans le liquide filtré. C. F.

Dosage volumétrique de l'hydrazine. — M. RIMINI (*Gazz. chim. ital.*, 1899, p. 265). — Lorsqu'on fait réagir un iodate alcalin sur l'hydrazine en solution, celle-ci se décompose avec dégagement d'azote et mise en liberté d'iode, et la solution devient acide.

Pour doser l'hydrazine, on en dissout une quantité connue, et on additionne la liqueur d'un excès de solution décinormale d'iodate de potasse. On chauffe pour chasser l'iode, et, après refroidissement, on acidifie par SO^4H^2 et on titre à l'hyposulfite l'iodate non décomposé. G. S.

BIBLIOGRAPHIE

Le fluor et ses composés, par H. Moissan, membre de l'Institut. — 1 vol. de 396 pages (Steinheil, éditeur, 8, rue Casimir-Delavigne, Paris). Prix : 15 fr. — Les chimistes liront avec fruit et avec plaisir le volume que M. Moissan vient de consacrer au fluor ; ils y trouveront l'en-

semble des belles recherches que ce maître de la chimie minérale a poursuivies depuis plusieurs années sur cet élément.

Le volume est divisé en 7 chapitres. Le premier est consacré à l'exposé des recherches qui ont amené l'isolement du fluor. La partie historique en est complète ; elle montre les efforts infructueux des nombreux savants qui ont cherché à isoler le fluor.

Le second chapitre contient la description des nouveaux appareils servant à produire le fluor. M. Moissan est parvenu à rendre plus pratique la préparation de ce corps en substituant les appareils en cuivre aux appareils en platine, ce qui a permis de construire des appareils de plus grande dimension. Il a, en même temps, augmenté la surface des électrodes et perfectionné les moyens de réfrigération, ce qui a permis de faire l'électrolyse de l'acide fluorhydrique sur une plus grande masse et avec plus de régularité. La préparation du fluor est ainsi devenue relativement facile.

Le chapitre III est relatif aux propriétés physiques du fluor ; les chapitres IV et V traitent de l'action du fluor sur les métalloïdes et les métaux.

Dans le chapitre VIe, M. Moissan étudie l'action exercée par le fluor sur divers composés organiques.

Enfin, le chapitre VII est relatif à l'étude de quelques constantes et de quelques propriétés du fluor. Parmi ces propriétés, signalons l'action si curieuse du fluor sur le verre. Le fluor, bien exempt d'acide fluorhydrique, ne dépolit pas le verre ; il ne l'attaque qu'avec une extrême lenteur et déplace lentement l'oxygène du silicate.

L'ouvrage se termine par une bibliographie très complète sur les travaux relatifs au fluor.

Les Nouveautés chimiques pour 1900, par C. Poulenc, docteur ès sciences, (J.-B. Baillière et fils, éditeur, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — Pour la cinquième fois, M. C. Poulenc publie un volume destiné à faire connaître les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherche appliquées à la science et à l'industrie pendant l'année 1899. C'est un ouvrage de près de 300 pages, avec 182 figures intercalées dans le texte.

Le plan général de l'ouvrage est à peu près le même que celui des quatre volumes précédents.

Dans le premier chapitre, l'auteur range quelques appareils de physique appliqués à la chimie et destinés à la détermination des densités, des températures, des solubilités, etc.. Dans le deuxième chapitre, il passe en revue les appareils de manipulations chimiques, tels qu'appareils de chauffage, appareils distillatoires, appareils à extraction, etc.. Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général. Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse en général. Enfin, l'auteur a réuni dans un cinquième chapitre les appareils intéressant la bactériologie. C. C.

La garance et l'indigo, par G.-F. Jaubert, 1 vol. de 166 pages, de l'encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix 2 fr. 50. — La garance et l'indigo sont deux des plus anciennes couleurs en usage dans la teinture des étoffes et ces deux substances ont suscité un nombre considérable de travaux, car leur constitution n'a été complètement mise en lumière qu'il y a peu d'années, par

Graebe et Liebermann, d'une part, et par Adolphe von Baeyer, d'autre part.

C'est grâce à ces travaux que l'industrie a été dotée de produits artificiels plus purs et obtenus à meilleur compte que les produits naturels. Le produit synthétique, pour l'alizarine, a totalement remplacé les anciennes poudres de garance et, pour l'indigo, il est en train de suivre la même voie.

M Jaubert a divisé ce volume en trois parties. Dans la première, il traite de la garance naturelle et de la garance artificielle ou alizarine.

Dans la seconde partie, il traite de l'indigo naturel, et, dans la troisième, de l'indigo artificiel.

Chacune de ces parties est traitée d'une manière complète et sans détails oiseux ; c'est un très intéressant petit volume.

Le dosage de l'alcool, par Dujardin, successeur de Salleron, 24, rue Pavée, Paris. — Dans cette brochure, M. Dujardin indique la manière d'opérer le dosage de l'alcool par distillation. Il mentionne les décisions des divers laboratoires et administrations publiques relatives à ce dosage.

Il indique aussi la façon dont on détermine la densité originelle des bières, d'après le nouveau régime fiscal appliqué par l'octroi de Paris.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand. — La maison Roure-Bertrand fils, de Grasse, vient de fonder un Bulletin scientifique ayant pour but de suivre l'évolution continuelle que subit l'industrie des parfums et des huiles essentielles. Ce Bulletin, qui paraîtra une ou plusieurs fois par an, selon l'abondance des documents, sera publié en langue française, en langue allemande et en langue anglaise.

Nous devons féliciter M. Roure-Bertrand d'avoir eu l'excellente idée de créer un Bulletin dans cette région française du Midi, si bien placée pour la production et l'étude des parfums, car nous n'avions, dans le même genre, que le Bulletin semestriel de Schimmel et Cie, de Leipzig.

Le premier numéro du Bulletin (mars 1900) renferme de fort intéressants renseignements, notamment sur la formation des essences dans les plantes et sur les constantes physiques des huiles essentielles. Il se termine par une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

Primeiros elementos de chimica analytica minerale organica, par Ferreira da Silva, professeur de chimie organique et analytique à l'Académie polytechnique de Porto. 1 vol. de 120 pages avec 53 figures. — L'auteur avait publié, en 1895, une première édition de ce volume, qui est actuellement épuisée.

Dans cette nouvelle édition, l'auteur a ajouté la seconde partie, relative à l'analyse des corps organiques les plus répandus.

Ce travail est présenté d'une manière très claire et parfaitement appropriée au travail de laboratoire des élèves. A la suite de chaque groupe, l'auteur a résumé en un petit tableau les réactions caractéristiques des corps étudiés.

Un certain nombre d'exemples d'analyses, choisis avec méthode, serviront à guider les élèves.

Nous appelons tout particulièrement l'attention sur la seconde partie du volume relative à l'analyse organique ; l'auteur a pris les principaux groupes de substances organiques ; dans chacun de ces groupes, il mentionne les corps qu'on rencontre le plus fréquemment, et il a institué, dans chaque groupe, une marche systématique de recherches.

Voici les groupes étudiés ainsi : acides, alcaloïdes, hydrocarbures et leurs dérivés chlorés et nitrés, alcools et phénols, aldéhydes, hydrates de carbone, éthers, composés azotés basiques ou indifférents.

En résumé, l'ouvrage de M. Ferreira da Silva est appelé à rendre des services à ceux qui veulent étudier l'analyse chimique minérale et organique.

La maladie des châtaigniers, par M. José M. de Goicoechea. — On sait que le terrible fléau qui détruit les châtaigniers d'Europe est une maladie endémique, qui se montre, d'abord, sur les feuilles, lesquelles prennent une teinte jaune-rougeâtre ; le fruit est également atteint ; il avorte et tombe avec les feuilles, et la maladie, s'emparant ensuite des bourgeons et des branches annuelles, les sèche et fait périr l'arbre. Dans le rapport très documenté que M. de Goicoechea vient de publier, cette maladie est attribuée à l'invasion des parties tendres et vertes du *Castanea vesca*, par un champignon que l'auteur a consciencieusement étudié et qu'il range dans la classe des *Champignons Phycomicètes*, famille des Peronosporacés, de l'ordre *Phyloptithora*, le *Phyloptithora castanicola*.

L'auteur, se basant sur la nature cryptogamique de la maladie, préconise l'emploi soit de la bouillie bordelaise, soit du sulfate de cuivre, seul ou mélangé avec de la chaux en solution à 3 ou 4 p. 100, pendant le mois de juin, lorsque les bourgeons annuels ont acquis un développement régulier. M. de Goicoechea affirme avoir obtenu dans ses expériences un plein succès.

V. de Laffite.

Recueil des lois et règlements belges relatifs au commerce des denrées alimentaires, par E. Ghognard, inspecteur de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires chez M. Lamartin, éditeur, 20 rue du Marché-au-Bois, à Bruxelles. — Ceux de nos compatriotes qui s'intéressent à ce qui se passe chez nos voisins liront avec intérêt le *Recueil* que vient de publier M. Grognard et dans lequel il a réuni les lois et règlements belges qui concernent le commerce des denrées alimentaires. Cet ouvrage est accompagné de commentaires et de l'exposé de la jurisprudence des cours et tribunaux.

Ce recueil sera tenu au courant par des suppléments qui paraîtront chaque fois que paraîtra une loi nouvelle cu un arrêté nouveau applicable au commerce des denrées alimentaires.

C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cinquième conférence de l'Association internationale des chimistes de l'Industrie du Cuir. — La cinquième conférence de l'*Association internationale des chimistes de l'Industrie du Cuir* aura lieu à Paris, du 28 juillet au 1er août 1900, à l'hôtel des Chambres syndicales, 10, rue de Lancry. Les personnes qui désirent prendre part aux travaux de cette conférence sont priées d'en informer immédiatement M. G. Parker, secrétaire général de l'Association, Herold's Institute, Drummond Road, London. Angleterre.

Inauguration du monument élevé en l'honneur de Lavoisier. — L'inauguration du monument élevé en l'honneur de Lavoisier aura lieu le 27 juillet 1900, sous la présidence de M. le Ministre de l'Instruction publique. Ce monument, dû au sculpteur Barrias, sera érigé sur la place de la Madeleine, dans l'axe de la rue Tronchet. Il consiste en une statue de bronze, dont le piédestal porte, sur deux de ses faces, des bas reliefs représentant, d'après des documents authentiques, Lavoisier travaillant dans son laboratoire avec sa femme, qui écrit sous sa dictée, et Lavoisier exposant ses découvertes devant l'Académie des sciences. La souscription a produit une somme totale de 99.572 fr. 80.

Cours à l'Institut Pasteur. — Les demandes de renseignement au sujet du cours et des manipulations d'analyses biologiques et de produits alimentaires qui commenceront en novembre à l'Institut Pasteur devront être adressées, 25, rue Dutot, à M. Trillat, chargé de l'organisation de ce cours.

Concours pour la nomination à l'emploi de directeur de la station œnologique de Beaune. — Par arrêté du ministre de l'agriculture en date du 30 juin 1900, un concours pour la nomination d'un directeur de la station œnologique de Beaune (Côte-d'Or), aura lieu à l'Institut national agronomique, à Paris, le lundi 23 juillet 1900.

Les candidats devront adresser leur demande au ministère de l'agriculture dix jours au moins avant la date fixée pour l'ouverture du concours.

Cette demande, écrite sur papier timbré, devra être accompagnée des pièces suivantes :

1° Acte de naissance;

2° Certificat attestant que le candidat est Français ou naturalisé Français ;

3° Certificat attestant qu'il a satisfait à la loi militaire;

4° Extrait du casier judiciaire;

5° Note indiquant les antécédents et les titres scientifiques du candidat, accompagnée, s'il y a lieu, des travaux et brochures qu'il a publiés.

Le traitement annuel est fixé à 4.000 fr. (5e classe).

Il peut être élevé de 500 fr. après trois années de service dans la classe inférieure, jusqu'au maximum de 6.000 fr. (1re classe).

Le directeur est, de plus, indemnisé de ses frais de déplacement dans des conditions fixées par un arrêté spécial.

Le concours comprendra quatre épreuves :

1° Une composition écrite sur un sujet de chimie appliquée à la viticulture ou à l'œnologie (la durée de cette épreuve est de trois heures) ;

2° Une conférence d'une heure sur un sujet d'œnologie après vingt-quatre heures de préparation ;

3° Une épreuve pratique de chimie ;

4° Une épreuve pratique sur l'emploi du microscope.

Le jury appréciera, en outre, les titres scientifiques, travaux, publications grades universitaires, diplômes des candidats et connaissances de langues étrangères. Il les évaluera par une note qui entrera dans le classement définitif et qui, en aucun cas, ne dépassera la valeur d'une épreuve.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 16 janvier 1900 au 10 février 1900 (1).

296.525. — 25 janvier 1900. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication d'oxybenzylamines et de benzylamines hydrogénées et pour la transformation de ces dernières en aldéhydes cycliques hydrogénées terpènealdéhydes.

296.740. — 31 janvier 1900. — **Société H. et W. Pataky.** — Procédé pour la production directe de l'acide chlorhydrique au moyen du chlore et de l'hydrogène.

296.791. — 2 février 1900. — **Société Ichthyol-Gesellschaft, Cordes, Hermanny et Cie.** — Procédé pour la production de combinaisons alcalino-terreuses et métalliques, solubles dans l'eau au moyen des produits sulfoniques résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, résineuses, les huiles de goudron et autres hydrocarbures analogues.

296.901. — 6 février 1900. — **Babatz.** — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique concentré et de l'anhydride sulfurique au moyen de matières sulfurées.

297.040. — 10 février 1900. — **Daub.** — Procédé pour la fabrication de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique et du sulfate de soude.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

INGÉNIEUR-CHIMISTE diplômé de l'Institut industriel du Nord, terminant son service militaire fin septembre prochain, désire se placer dans l'industrie. — S'adresser à M. Debraisne, 52, rue des Ecoles, Laon (Aisne).

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Observations relatives au dosage du tartre dans les vins ;

Par M. L. Magnier de la Source.

Après nous être posé cette question (1) : Que doit-on appeler acidité totale d'un vin ? le moment est venu de nous poser celle-ci : Que doit-on appeler tartre d'un vin ?

L'analyse nous apprend que, dans tous les vins, il existe de l'acide tartrique et de la potasse. Elle nous apprend aussi qu'à côté de l'acide tartrique, on rencontre, dans tous les vins, des acides minéraux et des acides organiques, mais elle ne nous donne aucune idée de la façon dont ces divers acides se partagent les bases, et la potasse en particulier.

Quelle doit être la composition d'un vin pour que la totalité de l'acide tartrique puisse être combinée à la potasse sous forme de bitartrate ? Dans quels cas, au contraire, une partie de l'acide tartrique s'y trouvera-t-elle sous forme d'acide libre, la potasse étant engagée dans d'autres combinaisons plus stables que le tartre ?

Le problème est d'une telle complexité que, même en mettant à profit les données si précieuses de la thermochimie, il serait bien malaisé d'en formuler une solution complète. La vérité est que, dans chaque cas particulier, nous arrivons à dire : ce vin renferme tant d'acide tartrique et tant de potasse, d'où la *possibilité* d'en séparer tel poids maximum de bitartrate, sans affirmer le moins du monde que le dit poids de bitartrate préexiste dans le vin examiné.

Au cours des analyses journalières, beaucoup d'œnologues, oubliant trop souvent les indications si précises données par MM. Berthelot et de Fleurieu dans leur remarquable étude sur le dosage de l'acide tartrique et de la potasse (2), n'usent guère d'une pareille réserve. Ils appellent à peu près tous *tartre d'un vin* la proportion de bitartrate de potasse que le mélange alcool-éther est susceptible de séparer de ce vin dans des conditions déterminées.

Cette définition est entachée d'un vice radical, et l'on ne saurait trop s'efforcer de la faire disparaître, car elle conduit fatalement ceux qui l'acceptent à commettre les plus regrettables erreurs.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*. 1900, p. 121 et 161.

(2) Berthelot et de Fleurieu. *Annales de physique et de chimie*, IVe série, t. V, p. 177.

Voici une solution très étendue de sulfate de potasse ou de chlorure de potassium ; j'y ajoute une solution très-étendue d'acide tartrique, puis un volume plus ou moins considérable du mélange alcool-éther. Au bout d'un certain temps, je constate la présence d'un précipité de tartre, et je dose ce tartre : ai-je le droit de dire que le mélange initial renfermait du tartre et qu'il renfermait ce sel en telle proportion, avant toute addition d'alcool-éther ?

Evidemment non ; et pourtant, si ce mélange a été introduit dans un vin, je ferai entrer le tartre obtenu dans le poids total du tartre du vin, si j'accepte la définition donnée tout à l'heure.

Mais il y a plus : MM. Berthelot et de Fleurieu ont fait voir que, dans les cas où l'un des éléments du tartre est en grand excès sur l'autre, la précipitation par le mélange alcool-éther s'effectue avec rapidité et d'une façon sensiblement complète, tandis que, si l'un des éléments ne surpasse l'autre que d'une faible quantité, la précipitation est lente et demeure toujours incomplète.

Si donc on prend deux vins, renfermant le même poids d'acide tartrique, ainsi qu'une dose de potasse plus que suffisante pour former du bitartrate avec cet acide tartrique, mais que, dans le premier, l'excès de potasse soit très faible, tandis qu'il est considérable dans le second, il arrivera fatalement ceci :

En suivant la marche indiquée par MM. Berthelot et de Fleurieu, c'est-à-dire en dosant séparément l'acide tartrique et la potasse, on constatera l'égalité des proportions d'acide tartrique dans les deux vins.

En se bornant, au contraire, à ajouter le mélange alcool-éther à chacun des échantillons et à doser le tartre précipité, on déclarera que le premier vin renferme 1 gr. 50 de tartre par litre et le second 2 gr. 20, ce qui reviendra à dire qu'il y a 1 gr. 20 d'acide tartrique dans le premier vin et 1 gr. 76 dans le second ; or, cela est absolument faux, les deux vins, renfermant, l'un comme l'autre, assez d'acide tartrique et assez de potasse pour produire 2 gr. 20 de tartre.

Les œnologues ont si bien reconnu l'insuffisance de l'action du mélange alcool-éther, qu'ils ont essayé d'y remédier en doublant, en triplant la dose indiquée par MM. Berthelot et de Fleurieu. Efforts inutiles, d'ailleurs, si l'on se borne à laisser au tartre deux jours pour se déposer, car la précipitation, dans ces conditions, est extrêmement lente, se prolonge pendant des semaines, quelquefois des mois entiers, et ne peut, dans les cas les plus favorables, donner une valeur approchée du tartre qu'après un repos d'au moins quatre à cinq jours à la température du laboratoire.

Il est généralement admis qu'un repos de quarante-huit heures est plus que suffisant pour assurer une précipitation complète du tartre. Or, même dans une solution de tartre pur, solution additionnée ou non d'un excès de l'un des éléments, un délai de deux jours à une température d'environ 12 degrés est absolument insuffisant.

Expérience. — On fait dissoudre, dans un litre d'eau distillée récemment bouillie, 2 gr. 90 de tartre pur et sec.

20 cc. de cette solution sont neutralisés par 10 cc. 1 d'eau de chaux.

Le titre de l'eau de chaux (exprimé en tartre) est donc :

$$\frac{0 \text{ gr. } 058}{10,1} = 0 \text{ gr. } 00574 \text{ par cc.}$$

A 20 cc. de la solution de tartre, on ajoute 40 cc. du mélange alcool-éther.

A 20 cc. de la même solution on ajoute 0 gr. 1 de bromure de potassium et 40 cc. du mélange alcool-éther.

Après deux jours de repos, on filtre ; puis on dose le tartre comme dans les vins.

La saturation est obtenue, dans le premier essai, au moyen de 8 cc. 5 d'eau de chaux. Le second essai exige 8 cc. 7 du même réactif.

Le tartre recueilli correspond donc, pour un litre de liquide, à 0 gr. 00574 $\times$ 8,5 $\times$ 50 = 2 gr. 44 pour le premier essai, et à 0 gr. 00574 $\times$ 8,7 $\times$ 50 = 2 gr. 50 pour le second.

Le tartre demeuré en dissolution dans le mélange éthéro-alcoolique (0 gr. 40 à 0 gr. 46) est supérieur de 0 gr. 30 à 0 gr. 36 au poids indiqué par MM. Berthelot et de Fleurieu, puisque la correction à introduire, d'après ces auteurs, est de + 0 gr. 1 par litre.

On a conservé les liquides filtrés, séparés du tartre, et, après un repos de quelques jours, on a constaté qu'ils laissaient déposer l'un et l'autre de nouveaux cristaux.

Le repos de 48 heures avait donc été insuffisant.

Nous avons recommencé l'expérience sur une nouvelle solution de tartre à 3 gr. 8915 par litre.

Quatre mélanges ont été préparés :

a) 20 cc. solution de tartre	+ 40 cc. alcool-éther.			
b) 20 cc.	—	+ 40 cc.	—	+ 0 gr. 05 KBr.
c) 20 cc.	—	+ 80 cc.	—	
d) 20 cc.	—	+ 80 cc.	—	+ 0 gr. 05 KBr.

Après quatre jours de repos, on a trouvé, pour valeurs du tartre précipité (rapportées au litre) :

en *a*) 3 gr. 43 — en *c*) 3 gr. 75
en *b*) 3 gr. 70 — en *d*) 3 gr. 78

Soit, après addition de 0 gr. 1 (correction indiquée par MM. Berthelot et de Fleurieu) :

en *a*) 3 gr. 53 — en *c*) 3 gr. 85
en *b*) 3 gr. 80 — en *d*) 3 gr. 88

Ainsi, même après quatre jours de repos, la précipitation du tartre ne donne un résultat satisfaisant qu'à la faveur d'une addition de bromure de potassium (1) ou d'un excès considérable du mélange alcool-éther. Il est donc certain que, dans un vin, c'est-à-dire dans un milieu où tout concourt à entraver la précipitation, trois à quatre jours de repos doivent être considérés comme un délai minimum, à la température ordinaire d'un laboratoire.

Voici une expérience bien propre à faire comprendre l'importance d'une addition de bromure de potassium, même dans un vin renfermant déjà assez de potasse pour transformer en tartre la totalité de l'acide tartrique.

Cinq mélanges sont préparés comme suit avec un vin de la Gironde de l'année :

a) 20 cc. vin + 40 cc. alcool-éther.
b) 20 cc. vin + 40 cc. — + 0 gr. 1 KBr.
c) 20 cc. vin + 40 cc. —
d) 20 cc. vin + 40 cc. — + 0 gr. 1 KBr.
e) 20 cc. vin + 80 cc. —

a) et *b*) sont titrés au bout de deux jours.

a) tartre : 1 gr. 79
b) tartre : 2 gr. 88

c) et *d*) donnent, après quatre jours :

c) tartre : 2 gr. 42
d) tartre : 3 gr. 02

Enfin l'essai *e*), effectué après 6 jours, donne 2 gr. 98.

Il ne serait donc pas tout à fait exact de dire que la précipitation ne puisse jamais se compléter sans l'addition d'un excès considérable de l'un des éléments, car, dans le vin dont on s'est servi,

(1) Notons en passant que si, au lieu de faire en *b*) une correction de + 0.1, on avait fait une correction de + 0.2, on serait tombé sur la valeur exacte du tartre (3 gr. 90 au lieu de 3 gr. 89) ; nous pensons donc qu'il y a lieu de substituer le coefficient de correction 0 gr. 2 à celui de MM. Berthelot et de Fleurieu.

le tartre correspondant à la totalité de la potasse, c'est-à-dire le tartre séparé après addition d'acide tartrique, n'était que de 3 gr.64 par litre, et néanmoins, la seule action prolongée du mélange alcool-éther en excès a suffi, au bout de six jours, pour faire précipiter la totalité de l'acide tartrique ; mais, d'une part, les choses ne se passent pas toujours ainsi, et, quand cela arrive, la précipitation demande à la fois un temps bien supérieur à celui qu'on a coutume de lui accorder, ainsi qu'un excès tout à fait inutile d'un mélange dont la valeur est loin d'être négligeable, le mélange alcool-éther. En pratique, le seul procédé par précipitation qui soit à conseiller est celui de MM. Berthelot et de Fleurieu, lequel consiste, on ne saurait trop le rappeler, dans l'emploi :

1° D'un faible volume de vin (10 cc.) ;

2° D'un volume du mélange alcool-éther double de celui du vin (20 cc.) ;

3° D'un peu de potasse (1/5 de l'acidité du vin), pour doser l'acide tartrique total, et d'un peu d'acide tartrique (0 gr. 05) pour doser la potasse.

La seule modification avantageuse nous paraît être de remplacer l'addition de potasse par une addition de 0 gr. 05 de bromure de potassium, qui peut être employé en grand excès sans qu'on ait à redouter la formation de tartrate neutre de potasse, et qui contribue, d'une manière sensible, à diminuer la solubilité du tartre dans les mélanges où on l'introduit.

En opérant de la sorte, les résultats obtenus après trois jours de repos, à la température du laboratoire, pourront toujours être regardés comme suffisamment exacts, toutes les fois que les vins analysés ne seront point chargés d'une forte proportion de sucre et ne contiendront point d'acétate de potasse. Ces résultats concorderont presque toujours d'une façon très satisfaisante avec ceux de la méthode par évaporation, modifiée ainsi que nous l'avons indiqué dans ce recueil (1), de manière à pouvoir doser, par deux essais conduits simultanément, les proportions d'acide tartrique et de potasse, quel que soit celui de ces deux éléments qui se trouve en excès dans le vin analysé.

Titrage des solutions d'acide lactique du commerce ;

Par M. Ferdinand Jean.

On emploie depuis quelque temps en tannerie, pour le déchaulage et le gonflement des peaux et pour la réduction de l'acide

(1) *Annales de chimie analytique*. t. III, 1898, p. 38.

chromique, dans la préparation du cuir au chrome, des solutions d'acide lactique, dont il est important de déterminer la teneur en acide lactique réel. Ces solutions contenant ordinairement des impuretés, telles que : acides minéraux libres, acide oxalique, acides organiques volatils, sels divers, leur analyse est assez compliquée.

Pour l'analyse de ces solutions, nous employons la méthode suivante :

Sur 5 ou 10 cc. de la solution, on détermine l'acidité totale, qu'on exprime en SO^4H^2.

Une égale prise d'essai est évaporée au bain-marie ; on ajoute, sur le résidu, 10 cc. d'eau, et on évapore une deuxième fois, puis une troisième fois, après addition d'une nouvelle quantité d'eau, afin de chasser les acides volatils ; on détermine ensuite par titrage l'acidité fixe, qu'on exprime en SO^4H^2.

On évapore plusieurs fois à siccité 5 ou 10 cc. de la solution primitive ; on reprend par l'eau, et l'on porte à l'ébullition, en ajoutant par petites portions du carbonate de baryte précipité, jusqu'à neutralisation de la solution ; on filtre. La liqueur filtrée est évaporée dans une capsule de platine, et le résidu est calciné à une température ménagée, pour décomposer le lactate de baryte et le transformer en carbonate. Le résidu de la calcination est repris par l'eau bouillante, et la totalité de la partie insoluble est recueillie sur un filtre rond ; on lave à l'eau bouillante, jusqu'à cessation d'alcalinité dans l'eau de lavage ; on verse alors sur le filtre un volume déterminé d'acide chlorhydrique titré, pour dissoudre le carbonate de baryte ; le liquide filtré est porté à l'ébullition, pour chasser l'acide carbonique, puis titré avec une liqueur alcaline titrée pour déterminer l'excès d'acide ; on a, par différence, l'acide chlorhydrique qui a été neutralisé par le carbonate de baryte provenant du lactate de baryte.

Sachant que 10 cc. d'acide chlorhydrique normal décime = 0,09 d'acide lactique, on calcule la teneur de la solution en acide lactique.

Une solution d'acide lactique du commerce, analysée par cette méthode, a donné les résultats suivants :

Acidité brute exprimée en SO^4H^2	=	24 gr.	46	par litre
Acidité fixe —	=	23	50	—
Acide oxalique		6	048	—
Acide lactique		21	600	—

Dosage de l'or dans les minerais tellurés et sulfurés;

Par M. Alexandre Girard.

Les minerais tellurés et sulfurés, traités par fusion, cèdent difficilement leur or au culot de plomb, même après un bon grillage préalable ou après désulfuration à la lame de fer.

Très fréquemment, plusieurs essais sur le même échantillon donnent des chiffres fort dissemblables.

Nous avons obtenu de bons résultats par l'addition à la fusion d'une quantité déterminée d'argent fin.

L'essai se pratique comme d'habitude. Si le minerai a été préalablement grillé, on ajoute 0 g. 10 à 0 g. 20 d'argent fin, pesé exactement, au mélange du minerai grillé et du fondant; on introduit le tout dans le creuset; on fond; si le minerai est désulfuré pendant la fusion par une lame de fer, l'argent est introduit après désulfuration, vers la fin de l'opération, et on continue de chauffer jusqu'à fusion tranquille.

L'argent en excès entraîne tout l'or, même dans les minerais fortement tellurés.

Il sera bon d'augmenter la quantité de litharge de 20 à 25 pour 100.

Sur les densités prises avec la balance de Mohr.

Par M. Demichel.

La balance de Mohr est un instrument très employé dans les usines et dans les laboratoires pour la détermination des densités des liquides. J'ai montré antérieurement, dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie*, que les densités ainsi obtenues ne sont pas correctes et que l'erreur peut, dans certains cas, atteindre la troisième décimale, bien que l'on croie souvent pouvoir compter sur la quatrième.

Il me semble utile de revenir sur cette question, parce que le 2e Congrès international de chimie appliquée, réuni à Paris en 1896, a décidé en principe que les densimètres serait gradués par rapport à l'eau à 4 degrés. Il en résulte que les densités prises à l'aide de ces instruments sont des poids spécifiques, qui se trouvent en désaccord notable avec les indications données par la balance de Mohr.

Il est donc utile de montrer comment ces dernières doivent être corrigées.

Supposons le flotteur de la balance en équilibre dans l'air. Si

on le plonge ensuite dans l'eau à 15 degrés, la poussée qu'il subit de bas en haut est Vg, en désignant par g le poids spécifique de l'eau à 15 degrés et par V le volume total immergé. Mais ce volume était primitivement dans l'air, et y perdait un poids Va, a désignant le poids spécifique de l'air dans les conditions de l'expérience.

La pression de bas en haut, résultant de l'immersion du plongeur dans l'eau, est donc réellement de :

$$V\ (g-a)$$

On l'équilibre par un poids p, ajouté sur le fléau, et, par suite, on a l'égalité :

$$p = V\ (g-a).$$

Lorsqu'on remplace l'eau par un autre liquide, dont le poids spécifique est G, la poussée subie par le flotteur devient $V\ (G-a)$, et il faut mettre sur le fléau un poids P pour l'équilibrer. On a donc encore l'égalité :

$$P = V\ (G-a)$$

On est convenu d'appeler densité du liquide le rapport :

$$D = \frac{P}{p}$$

d'où il suit :

$$D = \frac{G-a}{g-a}$$

D'après ce qui a été dit ci-dessus, on a $g = 0{,}999160$ et $a = 0{,}001225$ dans les conditions moyennes de pression et de température. En appliquant ces nombres dans la formule ci-dessus, on en tire :

$$D = 1{,}002069\ G - 0{,}001228$$
$$G = D - 0{,}002065\ D + 0{,}001225$$

Comme application de ces résultats, considérons l'acide sulfurique du commerce marquant 66°Bé ; il est admis que ce chiffre correspond au poids spécifique 1,8427, d'après Gay Lussac. La densité qu'on doit trouver avec la balance de Mohr est :

$$D = 1{,}002069 \times 1{,}8427 - 0{,}001228 = 1{,}8453$$

La différence avec le densimètre sera donc 0,0026 ou 2 gr. 6 par litre.

Je n'ai jamais vu signaler cette différence, et j'ai lu, au contraire, assez souvent que la densité de l'acide sulfurique est 1,843, sans aucune indication sur le procédé employé pour trouver ce résultat, qui ne me semble pas obtenu par des observations aréométriques ; il est trop élevé.

Si j'admets qu'il est fourni par la balance de Mohr, j'en déduis que le poids spécifique correspondant est :

$$G = 1,843 - 0,002065 \times 1,843 + 0,001225 = 1,841.$$

Or, l'acide qui possède ce poids spécifique n'est pas monohydraté ; il ne titre que 98,3 p. 100 de SO^4H^2 ; il contient donc encore 1,7 p. 100 d'eau, en plus de l'équivalent retenu par le monohydraté.

Dosage de la potasse à l'aide de l'acide phosphomolybdique.

Par M. Wavelet.

Nous avons publié, dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 juillet, la traduction d'un article de M. Worner, qui indique l'acide phosphomolybdique comme réactif des sels de potasse. A ce sujet M. Ch. Wavelet, chef des travaux pratiques de chimie générale à la Faculté des sciences de Lille, nous a adressé un numéro du *Bulletin de la Société chimique du Nord de la France* de l'année 1898, dans lequel il a publié un procédé de *dosage de la potasse par le réactif phosphomolybdique*, procédé présenté par lui à la *Société industrielle du Nord de la France* et au sujet duquel cette Société lui a décerné une médaille de vermeil grand module et une prime de 200 fr..

Nous publions ci-dessous le procédé de M. Wavelet :

Lorsqu'on ajoute une solution de phosphate de soude à une solution nitrique de molybdate d'ammoniaque, il se produit un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque.

Si l'on traite ce précipité par l'eau régale, l'ammoniaque est détruite et l'on obtient un liquide qui fournit, par évaporation, des cristaux jaunes d'acide phosphomolybdique, qui contiennent de 13 à 23 pour 100 d'eau, suivant les conditions de l'expérience.

Cet acide phosphomolybdique donne, avec les sels de potasse, d'ammoniaque et de thallium, et avec les alcaloïdes, un précipité jaune de phosphomolybdate, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque.

M. Wavelet a constaté que les sels de soude, de magnésie, de chaux, de strontiane, de baryte, d'alumine, de chrome, d'urane, de zinc, de manganèse, les sels ferreux ou ferriques, ceux de nickel, de cobalt, de cuivre, de plomb, les sels mercureux ou mercuriques, ceux d'argent, de bismuth, les sels stanneux ou stanniques ne donnent ni à froid ni à chaud aucun précipité avec l'acide phosphomolybdique ; les choses se passent de la même

façon en milieu acidifié par l'acide nitrique ; les sels d'urane, d'argent, de plomb et mercureux donnent seulement un louche.

Dans le précipité que donne l'acide phosphomolybdique avec la potasse, la proportion d'acide molybdique peut varier de 18 à 22 équivalents, mais le rapport de la potasse à l'acide phosphorique est toujours constant et s'exprime par la proportion suivante :

$$\frac{3KO}{PhO^5} = \frac{141,3}{71} = 1,99.$$

La constance de ce rapport a conduit M. Wavelet à doser l'acide phosphorique contenu dans le précipité de phosphomolybdate de potasse, de telle sorte que le dosage de la potasse revient à un simple dosage d'acide phosphorique.

Pour former le précipité de phosphomolybdate de potasse, M. Wavelet se sert d'un mélange de phosphate de soude et de molybdate de soude, additionné d'acide nitrique. Il prépare son réactif de la manière suivante : il prend 140 gr. de carbonate de soude et 20 gr. de phosphate de soude, qu'il dissout dans 500 à 600 cc. d'eau ; il ajoute 70 gr. d'acide molybdique *récemment calciné*, qui décompose le carbonate de soude, pour produire du molybdate de soude ; il ajoute 200 cc. d'acide nitrique ; il complète à un litre la solution, qu'il filtre au bout de vingt-quatre heures.

Ce réactif, limpide et d'une belle teinte jaune, se conserve sans altération ; 10 cc. renferment 1 gr. de molybdate de soude et 0 gr. 20 de phosphate de soude.

On peut employer un réactif d'une force double.

Mode opératoire. — Si l'on veut doser la potasse dans un sel commercial ou dans un engrais, on prend 10 gr. de ce sel ou de l'engrais à analyser, qu'on dissout de manière à obtenir 200 cc. de solution ; on prend 20 cc. de cette solution, à laquelle on ajoute un excès de réactif phosphomolybdique ; on évapore à siccité au bain-marie ; on broie le résidu, de manière à le réduire en poudre ; on additionne ce résidu de 40 cc. d'acide nitrique au dixième ; on chauffe au bain-marie ; la potasse se précipite à l'état de phosphomolybdate jaune ; après refroidissement, on décante sur un filtre préalablement lavé à l'eau acidulée,

On constate qu'on a employé un excès de réactif en traitant la liqueur filtrée, d'une part, par le sulfate ferreux ou mieux par le chlorure stanneux, d'autre part, par le molybdate d'ammoniaque légèrement chauffé. Une coloration bleue, dans le premier

cas, décèle l'acide molybdique en excès ; un précipité jaune, dans le deuxième cas, indique l'acide phosphorique en excès.

Lorsqu'on a bien lavé le précipité à l'aide de l'acide nitrique au dixième, on le dissout au moyen de l'ammoniaque au tiers ; on lave la capsule et le filtre avec de l'ammoniaque au tiers ; aux liqueurs ammoniacales réunies, on ajoute un excès de mixture magnésienne ou de liqueur citro-magnésienne de Joulie ; il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, qui renferme tout l'acide phosphorique du phosphomolybdate de potasse ; ce précipité est recueilli sur un filtre, lavé, desséché, calciné et pesé. Pour obtenir la proportion de potasse, il suffit de multiplier le poids trouvé par 0,64 (rapport de $\frac{PhO^5}{2MgOPhO^5}$), puis par 1,99 (rapport de $\frac{3KO}{PhG^5}$).

Dans certaines conditions, la silice forme, avec les molybdates, un silicomolybdate de composition mal déterminée ; ce corps est décomposé, par l'ammoniaque qu'on fait intervenir dans l'opération, en molybdate d'ammoniaque soluble et en silice insoluble, qui reste sur le filtre.

Si l'on veut doser la potasse dans une terre, on commence par la calciner, afin de chasser l'ammoniaque qu'elle pourrait contenir ; on en prend ensuite 60 gr., qu'on traite par 600 cc. d'eau distillée ; après un contact de vingt-quatre heures et agitation répétée, on décante et on filtre, de manière à obtenir 500 cc. de filtratum, correspondant à 50 gr. de terre ; on concentre à 50 cc. environ ; on ajoute un excès du réactif phosphomolybdique, et on termine comme précédemment.

M. Wavelet a constaté l'exactitude de sa méthode en dosant la potasse sur des sels de composition connue et sur des mélanges faits par lui dans des proportions déterminées.

Au lieu de doser l'acide phosphorique par pesée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on peut recourir à la méthode qu'a fait connaître M. Wavelet en 1892, et qui consiste à titrer volumétriquement l'acide phosphorique à l'aide du nitrate de plomb.

Lorsqu'on est en face du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, recueilli sur le filtre et lavé à l'ammoniaque, on le dissout sur le filtre par quatre additions successives de 20 cc. d'acide nitrique au vingtième ; on ajoute 2 gouttes de phénolphtaléine ; on verse ensuite de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à coloration rose ; on ajoute ensuite 1 cc. d'acide acétique ; on transvase le liquide dans un ballon jaugé,

et on complète avec l'eau distillée à 100 cc. : on partage ces 100 cc. de liquide en deux parties, dans chacune desquelles on ajoute 5 cc. d'une solution d'acétate de soude pur à 50 gr. par litre : on verse ensuite, à l'aide d'une burette graduée, une solution de nitrate de plomb pur et desséché à 35 gr. par litre, et on s'arrête lorsqu'on voit qu'une goutte de la liqueur donne une teinte jaune à des gouttes de solution d'iodure de potassium (à 50 gr. par litre) placées sur une soucoupe. On contrôle le résultat obtenu par un deuxième titrage pratiqué sur la deuxième moitié des 100 cc. ci-dessus mentionnés. Il y a lieu de faire subir une correction au nombre de cc. de solution de nitrate de plomb employée ; le chiffre de la correction est déterminé à l'avance en opérant avec l'eau distillée, au lieu d'opérer avec la solution de phosphate ammoniaco-magnésien, toutes les autres conditions de l'expérience restant les mêmes.

Lorsque la correction est faite, il suffit de multiplier le nombre de cc. par 1,99, pour obtenir la quantité de potasse pour 100 parties de la substance analysée.

Sur un nouveau colorant pour vins rouges ;

Par M. Truchon, chimiste principal au Laboratoire municipal.

Au cours des nombreuses analyses de vins effectuées au Laboratoire municipal, nous avons constaté depuis quelque temps la présence d'un colorant nouveau, dérivé de la houille, sorte de Bordeaux verdissant, composé d'un jaune, d'un bleu et d'un rouge.

Ce colorant, ajouté en petite quantité dans le vin, n'est pas décélé par les procédés ordinaires.

Il est insoluble dans l'alcool amylique ammoniacal. Par le réactif du sulfo de fuchsine (acétate mercurique et magnésie), il donne un filtrat à peine teinté, passant le plus souvent inaperçu.

La présence de ce colorant est caractérisée de la manière suivante :

On prend 50 cc. de vin suspect, qu'on introduit dans une capsule de porcelaine de 7 à 8 cm. de diamètre : on acidule avec 2 cc. d'acide sulfurique au 1/10, et on plonge dans le liquide un mouchet de laine. On porte à l'ébullition pendant 5 minutes exactement ; on retire le mouchet, qu'on lave immédiatement dans un courant d'eau. Si le vin est coloré, le mouchet est teint d'une couleur vive, se rapprochant de la teinte fraise écrasée ; un vin non coloré donne un mouchet à peine teinté en rouge gris sale.

Nous avons pu nous procurer une très petite quantité de ce colorant désigné dans le commerce sous le nom de « rouge de Toulouse ». Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les différents colorants dont il est composé et de caractériser leur présence dans le vin.

Dosage volumétrique de l'acide borique ;

Par M. J. Wolff.

La détermination de l'acide borique dans les borates a présenté longtemps de sérieuses difficultés, parce qu'il n'existait pas de procédé permettant, en présence de l'acide borique libre, de neutraliser l'excès d'acide minéral ayant servi à mettre l'acide borique en liberté. M. Jones (1) a récemment proposé une méthode dans laquelle il neutralise l'acide sulfurique ou chlorhydrique par un mélange d'iodure et d'iodate qui n'a pas d'action sur l'acide borique. Cette méthode, qui est un peu longue, a donné de bons résultats. M. Stock (2) en a repris l'étude et il lui a fait subir quelques modifications.

Dans le procédé que nous employons, nous faisons usage du salicylate ferrique, indicateur dont nous avons tout dernièrement indiqué les réactions (3).

Une solution d'acide borique, additionnée d'un volume connu d'acide sulfurique titré, colorée par l'indicateur, vire très nettement au moment précis de la saturation de l'acide sulfurique par la soude, en passant du violet au ton orangé de la garance, teinte qui persiste en présence d'un excès d'alcali. Lorsque l'acide sulfurique est en grand excès, l'addition de l'indicateur ne produit d'abord pas de coloration ; celle-ci ne se développe qu'au fur et à mesure de la saturation de l'acide par la soude.

Lorsque l'acide sulfurique libre est saturé, on ajoute de la glycérine et quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis on titre l'acide borique au moyen de la solution alcaline. Le virage de la phtaléine est très net.

Exemple. — On prend 0 gr. 475 de borax, dissous dans 20 cc. d'eau ; on ajoute un excès de SO^4H^2 au 1/10, puis, en présence de l'indicateur, on neutralise SO^4H^2 par la soude normale. La liqueur, incolore au début, passe au violet clair, puis la nuance s'accentue, et, enfin, le virage caractéristique se produit ; à ce moment, on ajoute 25 cc. de glycérine et quelques gouttes de phta-

(1) *Amer. Journ. of Science*, T. VII, p. 147, et t. VIII, p. 127.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXX, *1900*, p. 516.
(3) *Annales de chimie analytique*, *1900*, p. 254.

léine du phénol, puis on titre l'acide borique à l'aide de la soude normale.

Au début, la liqueur se colore en rose (la glycérine étant légèrement acide agit sur le salicylate), puis elle s'éclaircit de plus en plus, à mesure qu'on ajoute de la soude. Enfin, le virage de la phtaléine se produit très nettement.

On a employé 7 cc. 8 de soude normale, qui correspondent (le coefficient de l'acide borique étant 0,062) à $7{,}8 \times 0{,}062 = 0{,}4836$. L'erreur n'est donc pas de 1/2 p. 100.

Il faut tenir compte de l'acidité de la glycérine. On la détermine séparément en additionnant la glycérine d'un volume d'eau égal à celui qui a servi dans l'expérience. On la retranche du nombre de cc. employés pour le titrage.

Si l'on veut analyser un mélange de borax et d'acide borique, on fait deux dosages. Le premier s'effectue directement sur la solution aqueuse. Dans le second, on commence par ajouter une quantité déterminée d'acide sulfurique titré, qui déplace l'acide borique du borax. Le premier dosage donne l'acide borique libre et le second l'acide borique total ; par différence, on a l'acide borique du borax.

Cause d'erreur dans la recherche du sucre dans l'urine au moyen de la liqueur de Fehling ;

Par M. J. Eury.

Lorsqu'on traite une urine par la liqueur cupro-potassique, on ne doit conclure à la présence du sucre que s'il y a formation d'un précipité d'oxydule de cuivre. Or, on rencontre des urines qui ne donnent pas de précipité rouge à l'ébullition avec la liqueur de Fehling, et qui, cependant, contiennent du sucre, souvent en quantité assez considérable.

Lorsqu'on chauffe ces urines dans un tube avec la liqueur cupro-potassique, on observe une décoloration rapide de la liqueur, *et celle-ci reste limpide* ; puis, si l'on abandonne le tube à lui-même, la partie supérieure du liquide se colore rapidement en rouge brun ; un précipité brun se forme, envahit bientôt la masse du liquide et tombe ensuite au fond du tube.

J'ai étudié cette réaction, afin d'en rechercher la cause.

Ayant remarqué que le précipité brun ne se forme jamais pendant l'ébullition, mais seulement pendant le refroidissement du tube, et toujours en partant de la surface, j'ai pensé qu'il était dû à une oxydation de l'oxyde cuivreux au contact de l'air qui rentrait dans le tube pendant le refroidissement.

Pour m'en assurer, j'ai opéré dans un ballon mis en communication avec une trompe, et, après avoir fait le vide, j'ai porté le liquide à l'ébullition. La décoloration s'est produite rapidement, la liqueur restant limpide, puis j'ai laissé refroidir dans le vide ; le liquide est resté parfaitement clair.

Si, après refroidissement, je laissais rentrer l'air, il ne se faisait pas de précipité brun.

Si, au contraire, je cessais le vide alors que la liqueur était encore chaude, le précipité brun apparaissait aussitôt.

La formation du précipité brun était donc due à une *oxydation qui ne se produisait qu'à chaud*, ce qui expliquait pourquoi, dans certains cas, lorsque le tube avait été chauffé et se refroidissait très rapidement, il ne se formait pas de précipité.

Mais ce précipité n'était pas de l'oxydule de cuivre, et il n'était pas permis de conclure à la présence du sucre ; cependant, ces urines, examinées au polarimètre, donnaient des déviations à droite correspondant à des doses de glucose souvent considérables (1), concordant, d'ailleurs, avec la densité.

Cette réaction était donc due à une ou plusieurs substances étrangères, que j'ai cherché à précipiter. L'extrait de saturne et l'acétate neutre de plomb ne m'ayant donné aucun résultat, je fus plus heureux avec les sels de mercure : l'urine déféquée par l'acétate, le nitrate ou le bichlorure de mercure, en présence du carbonate de soude, donnait ensuite la réaction normale du glucose.

Les substances qui troublaient la réaction étaient donc entraînées par le précipité mercurique ; or, on sait que, dans l'urine normale, parmi les substances qui ne précipitent pas les sels de plomb, mais qui sont entraînées par les précipités mercuriques, se trouvent l'urée et d'autres substances azotées, entre autres la créatinine.

Afin de rechercher quelle était la substance qui gênait la réaction du glucose, j'ai mis en suspension dans l'eau le précipité mercurique que j'avais obtenu, et je l'ai décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée fut évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool à 90° ; la solution alcoolique fut additionnée de chlorure de zinc ; au bout de vingt-quatre heures, les cristaux de chlorure double de zinc et de créatinine furent séparés de la liqueur ; celle-ci fut évaporée à siccité ; le résidu fut repris par l'eau, et la solution fut additionnée d'acétate de

(1) J'ai observé cette réaction avec des urines contenant depuis 1 gr. 50 de glucose par litre jusqu'à 60 gr.

plomb, dans le but d'enlever l'excès de chlorures ; puis j'y ajoutai du glucose, et je chauffai avec une petite quantité de liqueur de Fehling ; il se forma aussitôt un précipité rouge d'oxydule de cuivre ; la réaction était normale.

D'autre part, je repris par l'eau bouillante les cristaux de chlorure double de zinc et de créatinine ; je les décomposai par l'hydrate de plomb, et la solution de créatinine ainsi obtenue fut additionnée de glucose et chauffée avec la liqueur de Fehling ; il ne se forma pas de précipité à l'ébullition, et, par refroidissement, j'obtins un précipité brun, semblable à celui que m'avait donné l'urine elle-même.

Je renouvelai cette dernière expérience avec la créatinine pure, et j'obtins la même réaction.

Les bases créatiniques de M. Armand Gautier (crusocréatinine, xantocréatinine, amphicréatinine) (1) empêchent aussi la formation du précipité d'oxydule de cuivre.

On peut donc admettre que les bases créatiniques sont susceptibles de se combiner avec l'oxyde cuivreux résultant de l'action du glucose sur la liqueur de Fehling, pour donner un composé soluble, qui s'oxyde à chaud, sous l'influence de l'oxygène de l'air, et donne un précipité d'oxyde cuivrique ou peut-être une combinaison cuivrique de créatinine.

Pour que la réaction se produise, il faut que la quantité de créatinine mise en présence de la liqueur Fehling soit suffisante pour retenir en solution tout le cuivre qu'elle contient. La quantité de glucose ne paraît exercer aucune influence. Elle peut donc se produire avec les urines sucrées très riches en créatinine, ou tout simplement lorsqu'on opère avec un excès d'urine sucrée, ce qu'on est obligé de faire lorsque l'urine contient très peu de glucose.

On peut, d'ailleurs, reproduire cette réaction avec une urine normale additionnée de glucose.

On peut tirer de là une conclusion pratique : c'est que, lorsqu'on se trouve en présence d'une réaction douteuse à la liqueur de Fehling, il faut toujours déféquer l'urine par les sels de mercure, méthode qui tend à se généraliser à l'heure actuelle.

Je me suis assuré, d'autre part, que ni l'urée, ni l'acide urique ne donnent la même réaction.

Je me réserve de continuer cette étude, et, dans le cas où les bases créatiniques seules donneraient cette réaction, d'en tirer un procédé de dosage de ces bases dans l'urine.

(1) J'ai opéré sur les mélanges de ces bases, que j'avais retirées de l'extrait de viande.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage électrolytique du plomb dans le sulfate et le chromate.— M. C. MARIE (*Comptes rendus* du 9 avril 1900, p. 1032). — Les méthodes de séparation du plomb par précipitation donnent le sulfure ou le sulfate, qui ne se prêtent pas au dosage électrolytique, par suite de leur insolubilité dans AzO^3H. Cet acide transforme facilement le sulfure en sulfate, mais, pour effectuer la dissolution de celui-ci dans AzO^3H, l'auteur emploie l'azotate d'ammoniaque. Le sulfate de plomb, placé dans le verre de Bohême où se fera l'électrolyse, est attaqué par AzO^3H, auquel on ajoute peu à peu des cristaux d'azotate d'ammoniaque. Après complète dissolution, on étend avec de l'eau chaude et on électrolyse dans les conditions ordinaires à la température de 60-70 degrés. Pour 0 gr. 3 de sulfate, il faut environ 5 gr. d'azotate d'ammoniaque, et, après dilution, la solution doit contenir 10 p. 100 d'acide libre. En trois heures, on dépose ainsi 0 gr. 4 de bioxyde de plomb sur une électrode en platine de 90 centimètres carrés, avec un courant de 0,3 ampère.

Le chromate se dissout dans ces conditions encore plus facilement que le sulfate de plomb ; l'acide chromique est complètement ramené à l'état de sesquioxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque. Cette méthode permet d'appliquer l'électrolyse à l'analyse des verres à base de plomb ; il suffit, pour cela, d'attaquer le verre finement pulvérisé par l'acide fluorhydrique additionné d'une petite quantité de SO^4H^2. On effectue la redissolution du sulfate de plomb, et on continue comme il vient d'être dit..

Après électrolyse, on peut effectuer le dosage des métaux alcalins, si le produit analysé ne contient aucun métal du groupe du fer ou de celui des métaux alcalino-terreux.

G. S.

Présence du vanadium, du molybdène et du chrome dans les végétaux. — M. E. DEMARÇAY. (*Comptes rendus* du 8 janvier 1900, p. 94). — Pour reconnaître la présence de ces métaux dans les végétaux, l'auteur indique la marche suivante :

On traite par l'eau distillée bouillante des cendres de bois bien calcinées (pin sylvestre, vigne, charme, etc.); on fait passer dans la solution refroidie un courant d'hydrogène sulfuré. On abandonne la solution pendant deux ou trois jours à l'air et on l'acidule par HCl, qui produit un léger précipité brun. Ce précipité, recueilli sur un filtre, est lavé, séché et incinéré à basse température dans un creuset de porcelaine protégé par un creuset de platine. On reprend par trois gouttes d'HCl, et on examine au spectroscope la solution obtenue. On reconnaît ainsi la présence :

du molybdène à ses trois raies ultra-violettes, voisines de K ; du chrome à ses trois fortes raies violettes et à ses trois fortes raies ultra-violettes ; du vanadium par le fort groupe du bleu complet et les principales raies du groupe violet.

On rencontre, en outre, les principales raies du silicium et faiblement celles de l'aluminium, du manganèse et du zinc. Ces derniers métaux sont relativement abondants dans la partie insoluble des cendres où l'on trouve aussi du chrome.

Ces éléments sont répandus dans toutes les terres en proportion assez sensibles pour qu'une grossière séparation, aidée de l'analyse spectrale, suffise à les mettre en évidence. Ils sont très diffusibles et difficiles à séparer totalement ; il n'est donc pas étonnant que les végétaux les absorbent avec leurs constituants minéraux, et l'on doit s'attendre à les retrouver, pour la même raison, chez les animaux. G. S.

Dosage du thallium. — M. THOMAS (*Comptes rendus* du 14 mai 1900, p. 1316). — Les diverses méthodes de dosage du thallium, sous forme de composés insolubles, ne donnent généralement pas de bons résultats, par suite de l'insolubilité incomplète de la plupart des combinaisons du thallium et de leur volatilité lorsqu'on les soumet à la calcination. Cependant, comme l'a montré M. Baubigny, le procédé de dosage sous forme d'iodure est presque rigoureusement exact, mais cette méthode est longue et très délicate.

Le dosage électrolytique du thallium, étudié par MM. Schucht et Neumann, n'a pas donné de bons résultats.

Les procédés de dosage par les liqueurs titrées sont basés sur la facile transformation des sels de protoxyde en sels de peroxyde.

La méthode de M. Willm consiste dans l'emploi du permanganate en solution chlorhydrique ; celle de M. Sponholz utilise le brome comme agent oxydant ; elle est d'une application plus difficile et ne paraît pas supérieure à la précédente.

La méthode proposée par l'auteur est d'une plus grande exactitude ; l'agent oxydant est le bromure d'or, ou plus exactement l'acide bromoaurique, qui, par réduction, perd 3 atomes de brome et donne un dépôt d'or métallique qu'on peut peser ; 2 atomes d'or correspondant à 3 atomes de thallium, en multipliant le poids de l'or réduit par le facteur $\frac{3 \times 204}{2 \times 197} = 1,5533$, on a la quantité de thallium existant dans la combinaison examinée.

L'auteur a contrôlé sa méthode avec le protochlorure de thallium, qu'il a purifié par lavage à l'eau, transformation en trichlorure, réduction par l'acide sulfureux et redissolution du chlorure précipité dans l'eau chaude.

Pour opérer le dosage, on prend un poids connu (environ 0 gr.5) de chlorure, qu'on dissout dans l'eau chaude et l'on verse dans la solution le bromure d'or en léger excès; on abandonne à chaud pendant 8 à 10 heures, puis on recueille l'or sur un filtre, qu'on sèche et qu'on pèse.

Pour obtenir un bon résultat, il faut avoir à peser au moins 0 gr. 2-0 gr. 3 d'or.

L'acide bromoaurique se prépare en dissolvant de l'or dans de l'acide bromhydrique bromé, et évaporant ensuite lentement au bain-marie. L'acide bromoaurique se dépose par refroidissement en longues aiguilles foncées qu'on redissout dans l'eau.

G. S.

Dosage des nitrites en présence des nitrates ou autres sels solubles. — M. GAILHAT (*Journ. de pharm. et de chimie* du 1er juillet 1900, p. 9). — Parmi les procédés indiqués pour le dosage des nitrites, bien peu sont précis et facilement applicables. La méthode suivante, indiquée par l'auteur, est d'une rigueur absolue et peut s'appliquer dans tous les cas.

Lorsqu'on ajoute une solution de nitrite métallique neutre à une solution concentrée, neutre et bouillante de sel ammoniac, on obtient un dégagement régulier d'azote, d'après la réaction suivante :

$$AzH^4Cl + AzO^2M' = Az^2 + 2H^2O + M'Cl$$

Il suffit donc de déterminer soit le sel ammoniac détruit, soit le chlorure fixe produit, soit l'azote dégagé, pour connaître la quantité de nitrite entrée en réaction.

La détermination de l'azote dégagé est simple et précise en se servant de l'appareil de M. Schlœsing pour le dosage gazométrique des nitrates. L'auteur a modifié avantageusement cet appareil en adaptant un tube à dégagement muni d'un robinet, qui permet de se rendre compte facilement de l'expulsion totale de l'air contenu dans le ballon au commencement du dosage et de l'azote à recueillir ensuite.

Pour le dosage, on remplit le ballon aux deux tiers environ avec une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et on porte à l'ébullition ; quand l'air a été expulsé totalement, on introduit dans le ballon, par l'entonnoir à robinet, 10 cc. de la solution de nitrite à titrer, contenant de 5 à 10 gr. de sel par litre. On recueille l'azote dégagé dans un tube gradué en 1/10 de cc..

Toutes les lectures étant faites au même moment, en notant la température, la pression barométrique et la tension de la vapeur d'eau dans ces conditions, le poids X de nitrite par litre de solution sera donné par la formule

$$X = \frac{100\,M}{14} \times \frac{V}{2000} \times \frac{H - f}{(1 + \alpha t) \times 760} \times 0,9712 \times 1,293$$

dans laquelle M représente le poids équivalent du nitrite essayé et V le volume d'azote obtenu, exprimé en cc., et dont la moitié seulement provient du nitrite, l'autre étant due au sel ammoniac décomposé.

L'exactitude de cette méthode a été vérifiée avec des solutions de nitrite de potassium purifié par l'alcool et pesé après fusion du sel, et comparativement avec la méthode manganimétrique avec des solutions de nitrite de sodium.

La concordance des résultats permet de l'utiliser avantageusement dans la plupart des cas où le sel à essayer est à l'état de mélange plus ou moins complexe.

On peut opérer plus simplement par comparaison du volume d'azote que donne une solution type de nitrite pur pesé ou titré au caméléon. G. S.

L'éther pour la recherche des albumoses dans l'urine. — M. ANNEQUIN (*Lyon médical* du 31 décembre 1899). — Le procédé que préconise M. Annequin, pour la recherche des albumoses dans l'urine, consiste à additionner celle-ci d'un tiers environ de son volume d'éther. L'urine doit être préalablement additionnée d'acide acétique, chauffée et filtrée, pour être débarrassée de l'albumine coagulable qu'elle contient. L'éther ne doit être ajouté qu'après refroidissement de l'urine. Si l'urine contient des albumoses, on voit apparaître, sur les parois du tube, après repos, une sorte d'émulsion graisseuse, qui se solidifie en formant comme un bouchon au-dessus de l'urine ; ce bouchon est quelquefois assez consistant pour qu'il soit possible de renverser le tube, sans que le liquide s'écoule.

Le coagulum ne se produit qu'en milieu acide ; une urine, dans laquelle s'est formé un coagulum, ne donne rien ou donne seulement une émulsion pâteuse, si l'éther est versé dans le liquide non préalablement acidifié.

Après acidification par l'acide acétique, le sérum antidiphtérique, le sérum antitétanique, le sérum antistreptococcique, la somatose, la peptone, le blanc d'œuf, divers bouillons de culture, la toxine diphtérique, donnent un coagulum par l'éther.

Le coagulum obtenu dans les urines est dû aux albumoses ou à des dérivés d'albuminoïdes du même ordre, car, dans un certain nombre de cas où il était très marqué, le réactif Tanret, essayé après ébullition, a donné un précipité qui disparaissait par la chaleur et réapparaissait par le refroidissement ; de plus, les réactions du biuret et celles de l'indol ont été cherchées et trouvées dans deux ou trois cas.

D'après M. Hugounenq, le coagulum produit par l'éther serait la conséquence de la propriété que possède ce liquide de former des émulsions avec les albuminoïdes dans les milieux acides. De fait, les causes qui favorisent ou empêchent les émulsions (tem-

pérature, réaction acide ou alcaline, agitation, étroitesse des tubes) favorisent ou empêchent la coagulation par l'éther.

Le coagulum se forme dans les maladies suivantes : syphilis, diphtérie, fièvre typhoïde, impaludisme, tuberculose, appendicite, pleuro-pneumonie grippale, méningite, troubles gastro-intestinaux, néphrites. C'est dans la période aiguë de ces maladies, et surtout dans les cas graves, que le coagulum a été le plus volumineux et le plus dense.

Il est difficile de déterminer la valeur clinique de cette réaction, mais il est certain qu'elle est très marquée dans les états infectieux et que l'apparition d'un volumineux coagulum, très consistant et très adhérent, peut être un indice utile pour le pronostic et mettre sur la voie pour dépister une maladie microbienne à la période d'incubation ou le réveil d'une ancienne infection latente, syphilitique ou tuberculeuse.

La présence des albumoses dans les urines, au cours des maladies infectieuses, n'a rien de surprenant, puisqu'il est admis que ces substances résultent de l'action peptonisante des microbes sur les albuminoïdes de l'organisme.

Les sels ammoniacaux de l'urine et le rapport azoturique. — M. VADAM (*Bulletin commercial* de novembre 1899). — Le rapport azoturique est le rapport de l'azote total de l'urine à l'azote uréique ; la présence de sels ammoniacaux dans l'urine peut fausser la valeur de ce rapport, attendu que, lorsqu'on dose l'azote uréique au moyen de l'hypobromite de soude, dans une urine non déféquée ou déféquée au moyen du sous-acétate de plomb, on dose en même temps l'azote provenant des sels ammoniacaux. Pour connaître exactement la quantité d'azote provenant exclusivement de l'urée, il est indispensable d'opérer sur l'urine traitée par le réactif phosphotungstique.

Quant au déchet azoté de l'urine, il est constitué par l'ensemble de corps qui forme les matières extractives ; il comprend l'azote autre que l'azote uréique et l'azote ammoniacal.

Il y a donc, en ce qui concerne la détermination du déchet azoté, le même intérêt que pour le rapport azoturique à tenir compte de l'azote ammoniacal, lorsqu'on analyse une urine.

M. Vadam pense donc que le chimiste doit indiquer :

1° L'azote total, dosé par le procédé Kjeldhal-Henninger.

2° L'azote uréique exact, obtenu par le procédé à l'hypobromite de soude, en opérant sur l'urine déféquée avec le réactif phosphotungstique.

3° L'azote uréique et l'azote ammoniacal, obtenus par le procédé à l'hypobromite, en opérant sur l'urine n'ayant subi aucun traitement.

4° L'azote ammoniacal, calculé en retranchant le chiffre n° 2 du chiffre n° 3.

5° Le déchet azoté, calculé en retranchant le chiffre n° 3 de celui qui indique l'azote total (chiffre n° 1).

6° Le rapport azoturique, c'est-à-dire le rapport entre l'azote uréique exact (chiffre n° 2) et l'azote total (chiffre n° 1).

Composition et valeur alimentaire des différents fruits. — M. BALLAND (*Comptes rendus* du 16 octobre 1899). — M. Balland a fait porter ses essais sur les raisins, les oranges, les noisettes, les noix, les grenades, les groseilles, les figues, les bananes, les olives, les dattes, les abricots, les amandes, les cerises, les coings, les fraises, les framboises, les nèfles, les pêches, les poires, les pommes et les prunes.

Tous les fruits, à leur maturité, contiennent de 72 à 92 p. 100 d'eau ; dans les fruits plus ou moins desséchés du commerce (raisins secs, prunaux, noix, noisettes, figues, amandes), cette proportion ne dépasse guère 33 p. 100 ; elle est souvent inférieure à 10 p. 100 dans les amandes, les noix et les noisettes.

Dans les fruits à pulpe, la matière azotée représentant l'albumine végétale passe de 0.25 p. 100 dans la poire à 1.45 p. 100 dans la banane ; dans les fruits-graines (amandes, noix et noisettes), elle atteint 15 à 20 p. 100 à l'état sec.

Les matières grasses et autres produits solubles dans l'éther (huiles essentielles, résines ou matières colorantes) sont généralement en plus faible proportion que les matières azotées ; il n'y a d'exception que pour les olives, les amandes, les noix et les noisettes, chez lesquelles l'huile domine (58 à 68 p. 100 à l'état sec).

Les cendres, dont quelques-unes renferment des traces de manganèse (figues, poires, pruneaux), sont en faible proportion, de même que la cellulose inerte ; celle-ci n'est en proportion notable que dans les coings et les nèfles.

L'acidité atteint son maximum dans les framboises et les groseilles (1.25 p. 100).

Le sucre et les matières dites extractives (amidon, dextrines, pectines, gommes, cellulose saccharifiable, acides organiques) représentent, avec l'eau, la majeure partie des fruits à pulpe.

Le sucre, qui est entièrement assimilé, a son rôle dans l'alimentation ; les fruits qui en contiennent le plus (bananes, dattes, figues) constituent donc de véritables aliments hydrocarbonés. Les matières extractives agissent à la façon du sucre, mais à un moindre degré, en raison de leur digestibilité plus faible.

On doit donc considérer les fruits, sauf quelques rares exceptions, comme peu nutritifs ; leurs sucs flattant le goût par leur odeur ou leur saveur, ils jouent plutôt le rôle de condiments.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Action des acides minéraux et organiques sur quelques réactifs indicateurs. — M. E. GIGLI (*Ann. Soc. chim. Milan*, 1899, p. 158). — Les réactifs qui ont été essayés sont :

1° Rouge de Congo (sel sodique de l'acide benzidindiazonaphtionique) ; 2° Tropéoline (sel de soude de l'acide azodiphénylaminesulfoanilique) ; 3° Violet de méthyle (chlorhydrate de pentaméthylpararosaniline).

Voici les conclusions de l'auteur :

Les acides minéraux, fluorhydrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique, phosphorique et hydrofluosilicique font virer au bleu le rouge de Congo, au rouge la tropéoline et au bleu ou bleu-vert le violet de méthyle. On peut en conclure que tous les acides minéraux doivent avoir la même action. La sensibilité du rouge de Congo lui permet de donner une coloration à une dilution de 1/100,000 ; la tropéoline est moins sensible, le violet de méthyle l'est encore moins (1/5,000 seulement).

Les acides organiques essayés, formique, lactique, acétique, oxalique et tartrique, agissent comme les acides minéraux sur le rouge de Congo et la tropéoline : la sensibilité des réactifs paraît un peu diminuée.

Sur le violet de méthyle, les acides formique, oxalique et tartrique agissent comme les acides minéraux ; mais les acides acétique et lactique sont sans action.

Par conséquent, contrairement aux affirmations de certains chimistes, le rouge de Congo et la tropéoline ne peuvent servir à différencier les acides minéraux des acides organiques.

Le violet de méthyle pourra permettre de distinguer les acides acétique et lactique des acides minéraux (ne pas dépasser la dilution de 1/5,000).

Aucun des indicateurs essayés ne permet de distinguer les acides minéraux des acides organiques.

D'autre part, on ne doit pas oublier que la teinture de tournesol, comme réactif sensible des acides, est encore supérieure à la tropéoline et au rouge du Congo

A. D.

Dosage du nickel dans ses minerais. — M. A. LANGMUIR (*Journal of the américain chem. Soc.*, février 1900, p. 102). — La méthode indiquée par l'auteur est particulièrement avantageuse quand il s'agit de séparer de petites quantités de nickel de beaucoup de fer.

Un gramme du minerai est placé dans une fiole conique et

recouvert avec 15 cc. d'AzO^3H concentré ; on ajoute 1 à 2 cc. de brome et on chauffe très légèrement, jusqu'à ce que tout le brome soit éliminé. On fait ensuite bouillir la solution et on l'évapore presque à sec. Le brome a pour but d'oxyder complètement le soufre et d'éviter sa séparation sous forme de gouttelettes.

Lorsque AzO^3H a été en grande partie éliminé, on ajoute au résidu 50 cc. d'HCl concentré et on évapore jusqu'à 5 cc. environ.

On dilue à 250 cc. avec de l'eau chaude et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, pour enlever les métaux précipitables par ce réactif. On filtre et on fait bouillir le filtratum, pour enlever toutes traces d'hydrogène sulfuré ; puis on ajoute quelques gouttes d'AzO^3H et on fait bouillir, pour faire repasser le fer à l'état de peroxyde ; on laisse refroidir ; puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction franchement alcaline ; on filtre et on lave deux fois le précipité avec de l'eau chaude. Le filtratum, qui contient une partie du nickel, est porté à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, tandis qu'on procède aux opérations suivantes :

L'oxyde de fer précipité, lavé et qui contient aussi une certaine quantité de nickel, est dissous dans HCl dilué et chaud ; puis on évapore rapidement cette solution à consistance sirupeuse ; on ajoute au résidu 10 cc. d'HCl de densité 1.10 ; puis on transvase dans un entonnoir à séparation de 250 cc. de capacité ; on lave à plusieurs reprises la capsule avec de l'acide de même concentration, et on réunit tous les liquides dans l'entonnoir, en ayant soin, autant que possible, que le volume total soit d'environ 50 cc. ; on refroidit complètement ; on ajoute ensuite 40 cc. d'éther ; on ferme l'entonnoir et on agite vigoureusement pendant cinq minutes. Le chlorure ferrique se dissout graduellement dans l'éther, et il reste, dans la solution aqueuse, le nickel, l'aluminium, le cobalt et le manganèse à l'état de chlorures.

Après avoir laissé reposer pendant quelque temps, on décante la solution aqueuse dans un second entonnoir ; on lave 2 fois la solution éthérée avec quelques cc. d'HCl de densité 1.10 et on réunit dans le second entonnoir. Pour être sûr d'enlever complètement le fer, il est utile de faire une seconde agitation de la solution aqueuse avec 40 cc. d'éther et de procéder comme ci-dessus.

Les solutions épuisées par l'éther sont réunies dans un becherglass ; l'éther qui est resté en dissolution est chassé par ébullition ; on ajoute de l'eau de brome, jusqu'à légère coloration de la solution; puis on alcalinise par l'ammoniaque, et on fait bouillir, pour précipiter le fer, l'aluminium et le manganèse. Si le traitement à l'éther a été fait convenablement, il ne reste, avec le nickel, que quelques traces de fer. On recueille le précipité sur un filtre ; on le redissout dans HCl; on ajoute de l'eau de brome, et l'on répète la précipitation avec l'ammoniaque. Les filtrats et les eaux de la-

vage réunis sont transvasés dans la capsule qui contenait la solution filtrée provenant de la première précipitation de la liqueur d'attaque. Le contenu de cette capsule, qui renferme la totalité du nickel contenu dans le minerai, est concentré à environ 100 cc. (jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium commence à cristalliser). On ajoute alors 50 cc. d'AzO^3H concentré et on évapore presque à sec. Dans ces conditions, le chlorure d'ammonium est entièrement décomposé, et on peut concentrer la solution à quelques cc. seulement, sans cristallisation de sels. On ajoute 10 cc. de SO^4H^2, et l'on chauffe jusqu'à apparition de vapeurs blanches, pour chasser AzO^3H. Après refroidissement, on traite par 100 cc. d'eau froide; on neutralise avec de l'ammoniaque et on ajoute 25 cc. d'ammoniaque en excès; on transvase dans l'appareil d'électrolyse; on rince la capsule plusieurs fois, et on complète le volume total du liquide à 250 cc. environ. Après la mise en place des électrodes, on fait passer un courant de 1.2 ampères. La précipitation du nickel est généralement complète au bout de trois heures.

H. C.

Sur quelques propriétés générales de l'acide phosphorique. — M. le Dr VANINO (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1899, p. 637). — L'acide phosphorique jouit, comme beaucoup de substances organiques, de la propriété d'empêcher certaines réactions. Si, à 10 gr. d'une solution de sulfate de cuivre à 10 p. 100, on ajoute quelques gr. d'acide phosphorique, la lessive de soude ne produit dans le mélange qu'un faible précipité, disparaissant par une addition ultérieure de lessive de soude. On peut préparer ainsi des solutions à réaction alcaline de sels de terres alcalines, de cadmium, de cobalt, de nickel, de sels de fer bi ou trivalents.

Les solutions résistent beaucoup à l'action du carbonate de soude, et elles se comportent d'une façon remarquable vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré et du sulfure ammonique. La solution préparée avec un sel de manganèse ne présente aucune réaction dès le début, avec l'hydrogène sulfuré; celle préparée au moyen d'un sel de fer résiste à l'action du sulfure ammonique. Cette propriété a déjà été citée par Grützner, dans son travail sur les phosphates. La solution de cuivre n'éprouve aucune transformation par une solution de carbonate de soude, ni par le rhodanate d'ammonium; une réduction se produit par addition d'une faible trace de glucose. Les analyses n'ont pas donné jusqu'ici de résultats satisfaisants, cependant il y a lieu de croire que, comme pour les sels d'arsenic, des sels simples prennent naissance, qui s'unissent avec l'acide phosphorique pour former des sels doubles. La formule de la réaction doit être celle-ci :

$$CuSO^4 + H^3PhO^3 = CuHPhO^3 + SO^4H^2$$
$$CuHPh^3 + NaOH = CuNaPhO^3 + H^2O.$$

C. F.

Séparation du tungstène et du molybdène. — MM. F. IBBROTSON et H. BEARLEY (*Chemical News*, 1900, p. 13). — Parmi les méthodes de séparation de ces composés, la plus pratique consiste à volatiliser l'acide molybdique dans un courant d'HCl.

On emploie aussi d'autres méthodes basées sur la solubilité de l'acide molybdique et l'insolubilité de l'acide tungstique dans certains acides.

Les auteurs ont entrepris une série d'essais pour déterminer la meilleure manière de procéder.

I. *Volatilisation de l'acide molybdique.* — L'acide molybdique peut être complètement volatilisé dans un mouffle à gaz ordinaire, s'il est seul ; mais, s'il est mélangé d'acide tungstique, il ne se volatilise qu'incomplètement.

Un mélange de tungstate et de molybdate de soude, dissous dans l'eau, a été précipité par le nitrate mercureux et l'oxyde de mercure. Le sel mercureux a été calciné ; le mercure s'est volatilisé rapidement, et, longtemps après, ont commencé à se dégager les fumées blanches d'acide molybdique ; lorsque celles-ci ont disparu, il restait encore 10 p. 100 de ce dernier acide. Cette méthode ne peut donc donner que des résultats incertains.

II. *Séparation par HCl.* — L'acide molybdique précipité amorphe est très aisément soluble dans HCl chaud, mais la variété cristalline et soyeuse obtenue par sublimation n'est pas soluble dans cet acide, ni même dans l'eau régale. La séparation des acides molybdique et tungstique ne peut donc se faire de cette manière lorsqu'ils ont été calcinés.

La solution d'un molybdate alcalin, à moins qu'elle ne soit fortement concentrée, n'est pas précipitée par l'addition d'HCl, et le molybdate de plomb en suspension dans l'eau est complètement dissous par AzO^3H. Le molybdate de plomb calciné est soluble dans HCl, et on n'obtient aucun précipité, si l'on additionne cette solution d'eau.

D'un autre côté, l'acide tungstique calciné est insoluble dans HCl ; la solution d'un tungstate alcalin, si elle n'est pas trop étendue, est précipitée par ce même acide ; le tungstate de plomb en suspension dans l'eau est décomposé par AzO^3H avec précipitation de TgO^3 ; ce même sel, après calcination, est aussi complètement précipité à l'état de TgO^3 par dilution de sa solution chlorhydrique concentrée avec deux ou trois volumes d'eau chaude.

Ces diverses réactions ne sont cependant point absolues. L'acide tungstique n'est jamais complètement insoluble dans HCl. Préparé par précipitation d'un tungstate alcalin ou par dilution avec de l'eau de la solution chlorhydrique du tungstate de plomb, l'acide tungstique obtenu peut être redissous par l'ad-

dition d'un excès d'HCl concentré. Après évaporation à sec et légère calcination, la solubilité est considérablement diminuée, mais elle est encore appréciable ; même fortement calciné, l'acide tungstique n'est point absolument insoluble. En traitant 0 gr. 498 de TgO^3 calciné par 60 cc. d'HCl concentré, à trois reprises différentes, les auteurs ont dissous 0 gr. 003 de TgO^3.

Dans un mélange d'un à deux décigr. d'acide molybdique et d'acide tungstique à l'état de sels alcalins, le poids de l'acide tungstique précipité par un acide est ordinairement trop élevé de 5 à 10 p. 100, ce qui prouverait qu'il a entraîné de l'acide molybdique. L'erreur est la même si l'on dissout dans HCl le mélange des tungstate et molybdate de plomb, puis que l'on précipite TgO^3 par addition d'eau.

En redissolvant TgO^3 dans HCl et en le reprécipitant une seconde fois, on trouve généralement une perte de 2 à 3 milligr., ce qui tient à ce qu'il reste en solution une petite quantité de cet acide. Ces petites erreurs ne peuvent jamais être entièrement éliminées dans la séparation par HCl, mais on peut les réduire à leur minimum en opérant de la façon suivante :

A. — On précipite le molybdène et le tungstène par l'acétate de plomb ; on lave très légèrement le précipité avec de l'eau chaude additionnée d'une très petite quantité d'acide acétique ; on sèche, puis on calcine ; on place le résidu dans un becherglass et on le dissout dans HCl concentré, en employant autant de cc. d'acide qu'il y a de centigr. de sel de plomb ; on chauffe jusqu'à l'ébullition de l'acide, puis on arrête ; dans ces conditions, la solution est complète. Celle-ci doit être limpide ou légèrement opalescente ; on lui ajoute deux ou trois fois son volume d'eau bouillante ; on fait bouillir ; on laisse reposer ; on décante le liquide clair sur un petit filtre en papier, et on redissout TgO^3 en ajoutant environ la moitié de l'acide employé au début ; on reprécipite avec l'eau et on filtre sur le même entonnoir. Le molybdène est déterminé dans le filtratum à l'état de molybdate de plomb.

B. — Si la quantité de tungstène est très petite, par rapport à celle du molybdène, l'acide tungstique n'est pas complètement précipité en employant la méthode précédente, et, pour obtenir des résultats convenables, on doit opérer de la façon suivante :

La solution des molybdate et tungstate de plomb dans HCl concentré est additionnée de quelques gouttes d'AzO^3H, puis évaporée au bain-marie jusqu'à consistance pâteuse. La masse est alors traitée par 100 à 200 cc. d'HCl dilué au quart ; on fait bouillir et on filtre TgO^3 précipité. L'acide dilué ajouté a pour but de précipiter les quelques traces de TgO^3 qui n'auraient pas

été insolubilisées par l'évaporation et de dissoudre le molybdène.

Dans une note précédente, l'un des auteurs (*Chemical News*, XXIX, p. 64) a montré que le précipité de tungstate de plomb, obtenu par précipitation d'un tungstate alcalin au moyen de l'acétate de plomb et d'acide acétique en excès, ne correspond pas exactement à la formule $PbTgO^4$, et que la précipitation n'est pas complète en présence de l'acétate en excès et des chlorures ; d'autre part, ces conditions sont, au contraire, favorables à la précipitation du molybdate de plomb $PbMoO^4$. Les méthodes indiquées plus haut n'étant point basées sur la constitution des sels plombiques, la composition de ceux-ci n'a d'ailleurs pas d'influence sur l'exactitude de l'analyse. H. C.

Recherche de l'acide cyanhydrique en présence des ferrocyanures. — M. BECKURTS (*Apotheker Zeit.*, 1900, p. 109). — Dans les analyses toxicologiques, lorsque les matières à examiner contiennent des ferrocyanures ou des ferricyanures, on ne peut recourir aux procédés usités pour la recherche de l'acide cyanhydrique. On emploie alors la méthode Jacquemin, qui consiste à ajouter aux matières du bicarbonate de soude, à les traiter ensuite par l'acide carbonique, en chauffant doucement.

Gigli ayant affirmé que ce procédé ne donne aucune sécurité, parce que le ferrocyanure de potassium, traité dans les mêmes conditions, donne de l'acide cyanhydrique à l'ébullition, M. Beckurts s'est livré à des essais ayant pour but de vérifier les assertions de Gigli.

Il a constaté qu'en ajoutant du bicarbonate de soude à une solution de ferrocyanure de potassium à 1 p. 100, et en faisant passer de l'acide carbonique, on n'obtient pas d'acide cyanhydrique, ni à froid, ni à l'ébullition.

Avec des solutions à 2 p. 100, il se dégage, à la température de l'ébullition, des traces d'acide cyanhydrique, et la proportion est plus considérable en opérant sur des solutions à 5 p. 100.

La décomposition du ferrocyanure ne se produit donc que lorsque les solutions sont suffisamment concentrées, mais elle n'a jamais lieu, d'après les observations de M. Beckurts, si la température ne dépasse pas 60 degrés.

Précipitation et séparation du cuivre en solution alcaline par le sulfate ou le chlorhydrate d'hydrazine. — MM. P. JANNASCH et K. BIEDERMANN (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1900, p. 631). — Les auteurs ont particulièrement étudié, au point de vue quantitatif, la pré-

cipitation du cuivre en solution alcaline par le sulfate d'hydrazine. Ils ont reconnu que l'emploi de ce réactif permet d'obtenir des résultats exacts avec des solutions ne renfermant que des sels de cuivre ou bien renfermant des mélanges de sels de cuivre et d'autres sels.

En effet, si l'on ajoute à une solution alcaline de sel de cuivre 1 ou 2 cc. d'une solution de sulfate d'hydrazine à 3 p. 100, et si l'on chauffe le tout,il se produit un précipité d'oxydule de cuivre qui, par une nouvelle addition de 3 cc. de solution d'hydrazine, se réduit en cuivre métallique; la solution est ensuite filtrée ; le précipité est lavé et séché à 90 degrés ; on le calcine jusqu'à poids constant, et on pèse le résidu, qu'on calcule comme étant de l'oxyde de cuivre CuO.

Ce procédé, d'après les auteurs, est très commode pour la séparation du cuivre et du zinc, du cuivre et de l'arsenic, du cuivre et de l'étain.

Dans ce dernier cas, on emploie de préférence le chlorhydrate d'hydrazine. C. F.

Nouvelle réaction pour caractériser et doser des quantités très faibles d'acide nitreux. — M. ERDMANN (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1900, p. 210). — Pour rechercher de très faibles quantités d'acide nitreux, l'auteur recommande l'emploi de l'acide 1-8 amidonaphtol 4-6 disulfoné, qu'on obtient par la nitration de l'acide naphtalique-trisulfoné 1-3-6 ; le produit résultant de cette opération est ensuite réduit et traité par la soude, pour donner le réactif voulu, qui convient tout particulièrement pour la recherche des nitrites dans les eaux.

La réaction sur laquelle est basée cette recherche repose sur la facilité que possède cet acide de donner, en présence de l'acide nitreux et dans certaines conditions, des composés diazoïques colorés et extrêmement solubles.

L'opération s'effectue de la façon suivante : 50 cc. de l'eau à examiner sont additionnés de 5 cc. d'une solution chlorhydrique d'acide sulfanilique ; après dix minutes de contact, on ajoute 0 gr. 50 d'acide 1-8 amidonaphtol 4-6 disulfoné ; la présence de l'acide nitreux donne naissance à une couleur rouge-bordeaux brillant, qui présente son maximum d'intensité au bout d'une heure.

Pour le dosage, on opère par comparaison au moyen de solutions de nitrites alcalins de concentration connue. C. F.

Dosage de petites quantités d'oxyde de carbone par la méthode iodométrique. — MM. L. KINNICUT et G. SANFORD (*Journ. of the american chem. Soc.*, 1900, p. 14). —

Les méthodes de recherche et de dosage de très petites quantités d'oxyde de carbone peuvent être divisées en deux classes : celles dans lesquelles l'oxyde de carbone est transformé en monoxyhémoglobine, et celles dans lesquelles on le transforme à l'état de CO^2. Les premières méthodes ne permettent que la recherche du gaz ; les secondes, au contraire, permettent d'effectuer un dosage. L'oxydation peut être obtenue par l'emploi d'un grand nombre d'agents oxydants, mais, parmi ceux-ci, l'acide iodique est celui qui est le plus pratique pour le dosage de très petites quantités d'oxyde de carbone.

Ditte, en 1870, a reconnu qu'à la température de 150 à 200 degrés, l'acide iodique est décomposé par l'oxyde de carbone et qu'il se forme de l'iode et de l'acide carbonique.

$$I^2O^5 + 5CO = 2I + 5CO^2$$

Cette réaction a été recommandée par C. de la Harpe et F. Reverdine pour la recherche de ce gaz, et, tout dernièrement, M. Nicloux et M. A. Gautier l'ont appliquée pour la détermination quantitative. M. Nicloux détermine l'iode rendu libre par la coloration de sa solution dans le chloroforme et M. A. Gautier par la proportion d'acide carbonique formé.

Les auteurs n'ont pu obtenir, par l'une ou l'autre de ces méthodes, des résultats assez exacts lorsqu'il s'agissait de déterminer de faibles quantités du gaz ; mais, le titrage de l'iode libre par une solution d'hyposulfite N/1000 leur a donné une plus grande exactitude.

L'appareil employé était à peu de chose près celui décrit par M. Nicloux.

L'air à analyser passe, d'abord, dans deux tubes en U contenant l'un SO^4H^2 et l'autre de la potasse caustique. Il passe ensuite dans un tube en U contenant 35 gr. d'acide iodique. Ce tube plonge dans un bain d'huile chauffé à 150 degrés. Enfin, le gaz traverse un petit tube en U contenant 0 g. 5 d'iodure de potassium dissous dans 5 cc. d'eau. C'est dans ce tube que l'iode mis en liberté se dissout dans la solution d'iodure de potassium, qu'on n'a plus qu'à titrer à la fin de la réaction.

L'acide iodique s'obtient par l'action de AzO^3H sur l'iode bisublimé, et il est purifié de toute trace d'iode libre en le chauffant à 150 degrés dans un tube en U traversé par un courant d'air purifié et exempt de toutes substances réductrices.

Avec cette méthode, les auteurs ont pu déterminer avec une rigueur assez exacte jusqu'à 0 cc. 025 d'oxyde de carbone dans un litre d'air. H. C.

Essai du lactophosphate de chaux. — M. TH. BARRIE (*Pharmaceutical Journal*, 1900, p. 228). Le lactophosphate de chaux du commerce se présente sous la forme d'une poudre

blanche plus ou moins granulée, ressemblant au citrate effervescent. Il est très acide, hygroscopique, et se dissout imparfaitement dans l'eau.

L'auteur a constaté que plusieurs échantillons examinés par lui étaient constitués par un mélange de phosphate de chaux, de lactate de chaux et d'acide lactique libre. Ce dernier acide, suivant sa proportion, dissout plus ou moins le phosphate de chaux présent, et la partie insoluble dans l'eau est entièrement constituée par ce dernier.

L'acidité était bien due à l'acide lactique ; on sépare celui-ci au moyen de l'éther ; après évaporation de ce dissolvant, on obtient un résidu huileux, acide, très soluble dans l'eau et donnant une forte odeur d'aldéhyde, lorsqu'il est traité par le permanganate de potasse.

L'essai quantitatif comprend la détermination de l'acidité calculée en acide lactique, la détermination du phosphate de chaux total, la détermination de la chaux totale et la détermination de l'eau. L'acidité libre a été déterminée par une solution normale de soude. Le phosphate de chaux total a été déterminé par une solution titrée de nitrate d'urane ; plusieurs essais ont montré qu'il n'était point utile de séparer le phosphate des composés l'accompagnant. La chaux totale a été déterminée par précipitation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque en liqueur acétique et titrage de l'oxalate de chaux avec une solution de permanganate de potasse. L'eau a été déterminée en exposant le produit dans un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique pendant quarante huit heures.

La quantité de lactate de chaux était déterminée en soustrayant la chaux combinée à l'état de phosphate de la chaux totale, et la différence était ensuite calculée en lactate de chaux.

Voici la composition des échantillons analysés par l'auteur :

Acide lactique libre.......	44,8	40,8	35,8
Phosphate de chaux.......	12,3	17,0	15,1
Lactate de chaux.........	41,0	42,2	49,9
Humidité................	1,8	0,6	—
	99,9	100,6	100,8

H. C.

Acide sélénique, réactif de certains alcaloïdes, surtout de ceux de l'opium. — M. MECKE (*Pharmaceutische Zeit.*) — Avec un réactif composé de 0 gr. 50 d'acide sélénique en solution dans 100 gr. de SO^4H^2 concentré, on obtient, avec les alcaloïdes suivants, les réactions ci-dessous indiquées :

	A froid	A chaud
Acotinine pure cristalline ...	incolore.	brun violet.
Apomorphine	brun violet.	peu à peu brun foncé.

	A froid	A chaud
Atropine	incolore.	presque incolore.
Brucine	rouge jaunâtre.	jaune citron.
Quinine	incolore.	brun clair.
Cocaïne	incolore.	jaune rose.
Codéine	bleu passant au vert.	brun.
Colchicine	jaune citron.	brun jaunâtre.
Conicine	incolore.	incolore.
Delphinine	rouge brun.	brun.
Digitaline	jaune, passant au rouge.	bleu violet, passant au brun.
Morphine	bleu, passant au bleu verdâtre.	brun.
Narcéine	vert jaunâtre, passant au violet.	violet foncé.
Narcotine	vert, passant au rouge cerise.	rouge-cerise.
Nicotine	jaune.	jaune.
Papavérine	vert, puis violet.	violet.
Physostigmine	jaune brun.	rouge brun.
Picrotoxine	presque incolore.	brun jaunâtre.
Solanine	jaune rougeâtre.	gris brun.
Strychnine	incolore.	incolore.
Thébaïne	orangé.	brun foncé.
Vératrine	jaune citron, puis vert olive.	violet brunâtre.

Ce tableau montre que l'acide sélénique peut convenir à la recherche de la colchicine, de la digitaline, de la vératrine, et surtout des alcaloïdes de l'opium. Lorsque les alcaloïdes sont impurs, les indications obtenues à chaud n'ont guère de valeur, attendu qu'alors l'action de SO^4H^2 sur les impuretés se traduit par une coloration brune qui masque la réaction due à l'acide sélénique. Toutefois, pour les alcaloïdes de l'opium, on peut obtenir des indications suffisantes lorsqu'ils sont impurs ; si l'on met, par exemple, 1 gr. de réactif avec 1 goutte de teinture d'opium, le mélange prend une coloration verte très manifeste.

Dosage de la santonine dans le semen contra. — M. KATZ (*Arch. der Pharm.*, 1899, p. 245). — L'auteur pro-

pose de substituer le procédé suivant aux méthodes de dosage indiquées par Dragendorff, Flückiger, Ehlinger et Thaeter.

On épuise 10 gr. de semen contra par l'éther dans l'appareil de Soxhlet pendant 2 heures. On distille l'éther et il reste environ 1 gr. 7 d'un extrait vert foncé et résineux. On le met dans un ballon et on ajoute une solution de 5 gr. d'hydrate de baryte cristallisé dans 100 cc. d'eau; on fait bouillir pendant 20 minutes au réfrigérant ascendant et, après refroidissement, on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à réaction acide. Cette liqueur est filtrée aussitôt pour séparer le carbonate de baryte formé; on lave le filtre deux fois avec 20 cc. d'eau; la liqueur ainsi obtenue est évaporée au bain-marie à 20 cc. environ. On y ajoute 10 cc. HCl à 12,5 p. 100 et on chauffe pendant deux minutes au bain-marie.

On introduit ensuite la liqueur, après refroidissement, dans une ampoule à décantation ; les cristaux de santonine restés dans la capsule sont dissous dans 20 cc. de chloroforme, qu'on verse ensuite dans l'ampoule, puis on agite. Après séparation des liquides, on filtre la solution chloroformique, puis on lave la capsule, l'ampoule et le filtre à deux reprises avec 20 cc. de chloroforme chaque fois.

Le chloroforme est distillé et le résidu soumis à l'ébullition pendant 10 minutes avec 50 cc. d'alcool à 15 p. 100 au réfrigérant ascendant. On filtre à chaud dans une capsule tarée et on lave deux fois le récipient et le filtre avec 10 cc. d'alcool bouillant à 15 p. 100.

La capsule est ensuite recouverte d'un verre de montre et abandonnée pendant 24 heures dans un endroit frais.

On pèse la capsule et son contenu ; on filtre sans se préoccuper des particules résineuses qui troublent le filtratum, et on lave la capsule et le filtre avec 10 cc. d'alcool à 15 p. 100. Le filtre est ensuite séché dans la capsule et pesé.

Au poids de santonine ainsi obtenu il faut ajouter 0 gr. 006 par 10 gr. de filtratum obtenu (sans compter les 10 cc. du lavage), pour compenser la solubilité de la santonine dans l'alcool.

Dans 10 échantillons commerciaux de semen contra, les quantités de santonine oscillaient entre 1.211 et 3.159 p. 100.

G. S.

Observations au sujet du dosage précédent. — M. THAETER (*Arch. der Pharm.*, 1899, p. 625). — L'auteur, à la suite de plusieurs expériences, fait les observations suivantes sur la méthode de dosage proposée par Katz.

L'épuisement par l'éther de la poudre de semen contra, doit durer de 12 à 18 heures, avec interruption après les deux premières heures. Pour le rendre plus parfait, il est bon de mélanger à la poudre fine un peu d'amiante légère ; l'épuisement est

ainsi meilleur et plus rapide. Enfin, Thaeter propose de substituer le lait de chaux à la solution d'hydrate de baryte, qui favorise la précipitation d'une notable proportion de résine.

G. S.

Dosage des phénols par l'amidure de sodium. — M. SCHRYVER (*Journal of the Society of chemical Industry*, 1899, p. 553). — L'amidure de sodium (AzH^2Na), qui résulte de la réaction du gaz ammoniacal sur le sodium à une température peu élevée, réagit sur les phénols pour donner du phénol sodé et du gaz ammoniac ; en recevant celui-ci dans une solution titrée d'acide sulfurique, on peut conclure à la quantité de phénol. L'eau décomposant aussi l'amidure de sodium, celui-ci doit être soigneusement privé de son humidité en le dissolvant dans la benzine et chauffant la solution après addition d'acétate de soude fondu.

On opère de la manière suivante : on prend 1 gr. environ d'amidure de sodium lavé à plusieurs reprises avec la benzine ; on l'introduit dans un ballon de 200 cc. avec 60 cc. environ de benzine exempte de thiophène ; on adapte au ballon un bouchon percé de deux ouvertures, dont l'une communique avec un réfrigérant à reflux, tandis que l'autre porte un entonnoir à robinet plongeant dans la benzine ; on chauffe au bain-marie et on fait arriver par l'entonnoir un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique ; après 10 minutes d'ébullition, l'air a entraîné les traces d'ammoniaque provenant d'une légère décomposition de l'amidure ; on adapte alors à l'extrémité du réfrigérant un récipient contenant 20 cc. de SO^4H^2 normal ; on introduit par l'entonnoir 1 ou 2 gr. du phénol à essayer ; on fait passer le courant d'air et on dose l'excès d'acide sulfurique avec le carbonate de soude et le méthylorange.

On fait un deuxième essai sur la substance non desséchée et on a ainsi la quantité d'eau.

Recherche des phénols dans l'urine. — M. J. AMANN (*Revue médicale de la Suisse romande*). — La présence des phénols dans l'urine étant la conséquence d'une auto-intoxication provenant d'un fonctionnement anormal des voies digestives, il y a intérêt à les rechercher ; mais les méthodes usitées à cet effet étaient longues et compliquées ; M. Amann a tenté de les simplifier.

Il classe les phénols en trois groupes : les oxyacides, les phénols proprement dits et l'indogène ou indican.

Ces trois classes de corps ont une réaction commune ; si l'on prend 100 cc. d'urine, qu'on les additionne de 5 cc. d'HCl concentré, qu'on chauffe à 70 degrés et qu'on laisse refroidir, l'addition de 50 cc. d'eau saturée de brome détermine plus ou moins

rapidement la formation d'un précipité ; les urines normales ne se troublent qu'après un temps assez long.

Pour caractériser les oxyacides, comme l'acide para-oxy-phénylacétique ou les homologues supérieurs qui l'accompagnent, M. Amann prend 50 cc. d'urine, qu'il additionne, à froid, de quelques gouttes de réactif de Millon ; la présence des oxyacides en quantité notable donne lieu à un précipité rose ou rouge brique, qui se redissout dans AzO^3H. D'autres corps contenus dans l'urine donnent cette réaction, mais à chaud seulement. Il faut débarrasser préalablement l'urine de l'albumine, si elle en contient.

Les phénols urinaires sont généralement du paracrésol, mélangé de traces d'ortho ou de métacrésol ; normalement, la quantité de ces phénols ne dépasse pas 10 à 15 milligr. par litre.

Pour les doser, on prend 50 cc. d'urine, qu'on additionne de 5 cc. de SO^4H^2 concentré et de quelques fragments de pierre ponce pour régulariser l'ébullition ; on distille, sur un feu modéré, 30 cc. ; on dilue le distillatum de manière à ramener le volume à 50 cc., et on ajoute 3 cc. d'une solution saturée de carbonate de soude et 3 cc. d'une solution à 2 p. 100 d'acide diazobenzène-sulfonique préparée extemporanément ; la présence des phénols est caractérisée par une coloration rouge jaunâtre, qu'on compare colorimétriquement avec une solution de paracrésol et de phénol qu'on traite de la même façon.

Quant à l'indican, M. Amann a recouru à un procédé que nous avons fait connaître dans ce Recueil (année 1897, page 437) ; nous le rappellerons en quelques mots : il prend 20 cc d'urine, auxquels il ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 concentré et 5 cc. d'une solution de persulfate de soude à 10 p. 100 et 5 cc. de chloroforme. Il retourne plusieurs fois le tube, en évitant d'émulsionner le liquide, et il laisse reposer ; si l'urine contient de l'indican, le chloroforme se colore en bleu plus ou moins intense. La quantité qu'elle renferme peut être fixée par comparaison colorimétrique avec une solution chloroformique d'indigo qui sert de solution étalon.

M. Amann estime que le persulfate de soude est préférable aux autres oxydants, parce qu'il est stable et qu'il ne précipite pas l'albumine lorsque l'urine en renferme ; l'oxydation qu'il produit est due à une production d'ozone, qui ne suroxyde pas l'indigo, comme le font beaucoup d'autres réactifs, pour le transformer en isatine incolore.

L'eau oxygénée, réactif de l'acide salicylique. — M. W. E. RIDENOUR (*Amer. journ. of Pharmacy*, 1899, p. 414). — Si l'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution de salicylate de soude contenant de l'ammoniaque libre et du carbonate d'ammo-

niaque, on obtient une coloration qui peut varier du rose tendre ou fleur de pêcher au grenat foncé, suivant la proportion d'acide salicylique.

L'auteur a essayé cette réaction en employant une solution de salicylate de soude à 10 p. 100 et de l'eau oxygénée à 2 volumes ou 2 volumes 1/2. Il a reconnu que la présence du carbonate d'ammoniaque est nécessaire à la réaction et que celle-ci est encore sensible lorsque l'acide salicylique se trouve dilué dans la proportion de 1 partie dans 2.083 parties d'eau, mais il est essentiel que l'eau oxygénée ne soit pas d'un titre plus élevé que celui indiqué précédemment, car, si l'on obtient alors une coloration, celle-ci disparaît très rapidement.

L'auteur a essayé l'influence des autres substances chimiques sur cette réaction ; les colorations obtenues par 0 gr. 5 des composants suivants avec 1 cc. d'une solution de salicylate de soude à 10 p. 100 sont données sommairement comme suit : oxalate d'ammoniaque, *rien* ; chlorure d'ammonium, *cerise* ; benzoate de soude, *cerise* ; tartrate de soude et de potasse, *cerise foncé* ; phosphate de soude, *cerise* ; fluorhydrate de fluorure d'ammonium, *rien* ; borate de soude, *ambré* ; hyposulfite de soude, *jaune foncé* ; sulfate d'ammoniaque, *cerise* ; acide gallique, *jaune* ; acétate de soude, *cerise* ; sulfite de soude, *rien* ; citrate de potasse, *rien* ; chlorate de potasse, *cerise* ; hypophosphite de soude, *cerise* ; acide lactique à 75 p. 100, *cerise* ; tannin, *jaune* ; iodure de potassium, *améthyste* ; bromure de potassium, *cerise* ; alcool (15 cc.), *cerise* ; glycérine (15 cc.), *fleur de pêcher foncé* ; phénol, *cerise*. H. C.

Recherche du sucre de canne dans la margarine. — M. MECKE (*Zeits. f. öffent. Chemie*, 1899, p. 496). — On sait que, pour donner à la margarine l'aspect du beurre naturel, on ajoute du sucre de canne et du jaune d'œuf. La recherche du sucre de canne en présence du sucre de lait présente quelques difficultés, parce que, pendant l'inversion au moyen d'un acide minéral, ce dernier se transforme également en lactose et en dextrose. Cependant, cette transformation n'a pas lieu, si l'interversion de la solution sucrée se fait au moyen de l'acide citrique.

Pour rechercher le sucre de canne dans la margarine, on place 100 gr. de cette margarine dans un mortier, et on l'arrose avec 60 cc. de solution de soude diluée et chaude (pour éviter l'inversion du sucre de lait) ; on mélange et on verse le tout dans un vase en verre ; on laisse ensuite pendant quelques heures dans l'eau chaude ; on fait refroidir ; on perce la couche de graisse et l'on décante la solution ; cette solution est ensuite traitée par l'acide citrique, qui précipite la caséine. On prend alors 25 cc. de la solution filtrée qu'on additionne de 25 cc. d'eau et qu'on traite, après neutralisation, par la liqueur de Fehling. Dans

ce cas, on ne tient aucun compte de l'albumine qui a pu se séparer, car elle est totalement soluble dans la liqueur de Fehling. Dans le calcul de la teneur en sucre, il faut tenir compte de l'eau contenue dans la margarine ; si, par exemple, celle-ci renferme 15 p. 100 d'eau, et si l'on dose le sucre dans 25 cc. de la solution, il faut remarquer que le calcul doit se rapporter, non pas aux 60 cc. de solution obtenue, mais à 60 + 15 = 75 cc. de solution. C. F.

Réaction des peroxydes. — M. DUDDERIDGE (*British and Colonial Druggist*, 1900, p. 180). L'addition d'azotate d'argent en solution à une petite quantité de peroxyde alcalin en poudre donne lieu à une vive effervescence, produite par un dégagement d'oxygène, et à un précipité noir d'argent réduit. Avec les peroxydes alcalino-terreux, la réaction est plus lente : il se forme, d'abord, un précipité brun d'oxyde d'argent ; l'oxygène se dégage et le précipité devient noir ; la chaleur accélère la réaction. Il y a évidemment, dans les deux cas, formation d'oxyde d'argent décomposé par le peroxyde, réaction semblable à celle de l'eau oxygénée. A. D.

Dosage de l'acide malique. — M. le Dr HILGER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1899, p. 685.) — La solution à analyser, faiblement alcaline ou neutre, est additionnée d'une solution de chlorure de palladium à 2 p. 100 ; on maintient à l'ébullition pendant dix minutes ; puis on chauffe encore pendant vingt à vingt-cinq minutes ; on rassemble le précipité de palladium métallique, qu'on chauffe dans un courant d'acide carbonique et qu'on pèse ; 0 gr. 294 de palladium correspondent à 1 gr. d'acide malique.

Le précipité de palladium peut être transformé en chlorure pour servir à de nouveaux dosages.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre, deuxième édition, par P. Horsin Déon. — 2 vol. de 1104 pages et 204 gravures (Bernard et Cie, éditeurs, Paris). Prix : 30 fr. — La première édition de cet important ouvrage a paru en 1882 et a été vite épuisée. Depuis, la fabrication du sucre a subi des transformations si nombreuses, notamment au point de vue de l'épuration chimique des jus et du traitement rationnel des masses cuites, qu'elle ne ressemble plus du tout à l'industrie d'il y a vingt ans. Ceci expliquera facilement que la deuxième édition du livre de M. Horsin Déon n'a qu'une vague ressem-

blance avec la première. En réalité, c'est un livre entièrement nouveau, contenant une étude approfondie de toutes les phases de la fabrication, de tous les nouveaux procédés en usage, et passant en revue tous les perfectionnements récents introduits dans la pratique ou même simplement proposés.

Certains chapitres, notamment ceux traitant de l'évaporation et de la cristallisation en mouvement, y sont traités magistralement, de sorte qu'ils présentent à eux seuls des livres entiers de haute valeur technique. Peut-être certaines des idées de l'auteur pourront être discutées et même contredites par certains collègues. Mais, c'est précisément parce qu'il s'est donné la peine d'y exposer des idées nouvelles et de soumettre à une critique raisonnée certaines choses, que son livre a plus de valeur, le monde industriel étant déjà fatigué des livres de compilation dont il est abreuvé périodiquement.

Quant à l'exécution matérielle de l'ouvrage, impression, figures et planches, les éditeurs, MM. Bernard et Cie, nous ont montré une fois de plus qu'ils ne reculent pas devant les grandes dépenses pour soigner tout particulièrement les livres industriels. Nous espérons que le succès de la seconde édition du livre de M. Horsin Déon dépassera celui de la première et qu'un peu plus tard, lorsque l'industrie sucrière aura réalisé de nouveaux progrès, nous reverrons ce livre en troisième édition.

D. Sidersky.

L'eau dans l'industrie, par H. de la Coux. — 1 vol. de 496 pages (Vve Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins). Prix : 15 fr. — Il n'est pas d'industrie où l'eau ne joue un rôle, et parfois celui-ci est très important ; il est donc utile de connaître le rôle de l'eau dans ses divers emplois. C'est là un travail complexe, pour lequel l'auteur de cet intéressant volume a dû faire des recherches nombreuses. Voici comment il a divisé cette étude :

Il donne, d'abord, quelques notions fort utiles sur la composition des eaux d'origines diverses et sur la solubilité de certains corps dans l'eau ; c'est la première partie.

Dans la seconde partie, il passe en revue les diverses industries dans lesquelles l'eau joue un rôle important.

C'est, en premier lieu, l'eau servant à l'alimentation des générateurs à vapeur. Cette partie est étudiée à fond ; l'auteur indique la manière dont se produit l'incrustation des chaudières et les moyens chimiques et physiques qui ont été proposés pour remédier à ces incrustations.

Vient ensuite l'étude de l'eau dans les industries de la teinture, de l'impression, du blanchiment, des textiles, dans le conditionnement, dans la savonnerie, dans le travail des peaux, en papeterie, en photographie, en sucrerie, dans la fabrication de la glace, du cidre, dans la brasserie et la distillerie.

La troisième partie est relative aux procédés d'épuration chimique ou mécanique.

La quatrième partie traite des eaux résiduaires et de leur épuration.

Enfin, la cinquième partie est relative à l'analyse chimique.

Le volume de M. de la Coux rendra certainement de grands services aux industriels et aux chimistes qui le consulteront ; il leur évitera de longues recherches dans des ouvrages nombreux, et il les guidera dans le choix des procédés d'épuration.

Les phénomènes de dissolution, par M. V. Thomas, docteur ès sciences, préparateur de chimie appliquée à la Faculté des sciences de Paris. — 1 vol. de 197 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Les phénomènes de solubilité ont été, durant ces dernières années, l'objet de travaux fort remarquables. Les belles recherches expérimentales de M. Etard sur la solubilité aqueuse à température élevée ont jeté un jour nouveau sur la question. D'un autre côté, M. Le Chatelier a appliqué avec succès les principes fondamentaux de la thermodynamique à l'étude des dissolutions.

La cryoscopie occupe aujourd'hui, grâce à M. le professeur Raoult, une place considérable dans l'histoire des sciences. Les phénomènes d'osmose ont déjà conduit à des résultats intéressants et ont été le germe de la théorie des ions.

L'auteur s'est proposé de rassembler en un aide-mémoire les documents épars un peu partout. Afin de lui laisser avant tout un caractère essentiellement pratique, il s'est borné à passer en revue les résultats acquis, insistant avec intention sur la partie expérimentale et consignant, chemin faisant, de nombreuses données relatives aux solubilités des sels et des différents corps dans les solvants les plus usités.

Les hypothèses de Van't Hoff et d'Arrhénius, hypothèses extrêmement ingénieuses, qui déjà ont suscité tant de travaux, ont un chapitre à part à la fin de l'ouvrage, mais M. V. Thomas a passé sur elles beaucoup plus rapidement, se souvenant qu'à l'heure actuelle on ne saurait encore les admettre sans quelque doute.

Cet aide-mémoire s'adresse, par suite, non seulement à tous ceux qui s'intéressent à l'évolution si rapide des sciences chimiques, mais aux chimistes de laboratoire, qui trouveront, dans ces quelques pages, un grand nombre de constantes et s'épargneront souvent de pénibles recherches bibliographiques.

Tableaux synoptiques pour l'analyse des engrais et des amendements, par P. Goupil. — 1 vol. de 80 pages (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille à Paris). Prix du vol. cartonné : 1 fr. 50. — Le chimiste ou le pharmacien qui fait une analyse n'a pas le temps de lire de longues descriptions : la collection de *Tableaux synoptiques* dont la librairie J.-B. Baillière et fils entreprend la publication leur rendra les plus grands services et est appelée à devenir le vade-mecum de tous les laboratoires.

Après les *Tableaux synoptiques* pour l'analyse des urines de M. Drevet, viennent de paraître les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des engrais et des amendements*, de M. Goupil.

Les premiers tableaux sont consacrés aux généralités, solutions et réactifs, appareils, méthodes d'analyse, etc.

Viennent ensuite les analyses spéciales : azote nitrique, azote ammoniacal, azote organique, acide phosphorique, potasse, humidité, sulfate d'ammoniaque, azotate de potasse, chlorure de potassium, sulfate de potasse, guano, sang desséché, corne, chair desséchée, engrais commerciaux composés, fumier, purin, poudrette, vidanges, vinasses, eaux d'égout, chaux, calcaires, marnes, plâtre.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 6 février au 14 mars 1900 (1).

297.040. — 10 février 1900. — **Macalpine.** — Procédé de fabrication d'une préparation de manganèse.

297.464. — 21 février 1900. — **Ste Badische Anilin et Soda Fabrik.** — Production d'éthers de l'acide sulfureux dérivés de phénols ou d'amines aromatiques et leur transformation en amines.

298.202. — 14 mars 1900. — **Société Générale C. F. Boehringer et Söhne.** — Préparation de l'acide p. aminophénylglyoxylique, de ses dérivés et homologues.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Avis au public. — En vue de simplifier le classement des correspondances à distribuer dans Paris et de hâter la sortie des facteurs, l'Administration s'occupe de mettre en concordance les circonscriptions de distribution avec la division administrative par arrondissements. Cette mesure ne produira tous ses effets qu'autant que l'adresse des lettres et autres objets pour Paris sera complétée par l'indication de l'arrondissement où réside le destinataire.

L'Administration croit pouvoir compter sur le concours du public, pour la réalisation d'une amélioration qui l'intéresse directement. Exemple d'adresse complète, la rue Turenne se trouvant dans le 3e arrondissement : M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

DEMANDE Jeune homme connaissant bien la chimie théorique et appliquée, et assez bien la chimie biologique, intelligent, travailleur, très sérieux; pourvu de références exceptionnelles, ne pouvant pour raisons de fortune poursuivre ses études, cherche une place dans un laboratoire ou dans l'industrie. — S'adresser à M. Pozzi-Escot, ingénieur-chimiste à Bergerac (Dordogne).

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Détermination de la chaleur spécifique des corps gras.

Par M. Vandevyver-Grau.

On sait que la chaleur spécifique moyenne d'un corps, à la température $\frac{t+t'}{2}$, est donnée par la formule :

$$C_t^{t'} \frac{Q}{(t'-t)}$$

Q étant le nombre de calories absorbées par l'unité de poids du corps, pour passer de la température t à t'. Si t' se rapproche indéfiniment de t, C_t devient alors la *chaleur spécifique vraie*.

Q étant une fonction de la température, de la formule empirique ordinaire : $Q = mt + nt^2 + \ldots$ on déduit : $C_t = \frac{dQ}{dt} = m + 2nt$, et, comme la chaleur spécifique croît avec t, la valeur de n est toujours positive.

En réalité, nous ne savons que peu de chose relativement à la loi de variation de la chaleur spécifique avec la température, et, bien que les variations qui se rapportent aux métaux soient en général négligeables entre des limites de température assez écartées, on ne considère la loi de Dulong et Petit, et celle de Wœstyn, que comme des approximations. Aussi, ne peut-il être question d'étendre ces lois aux substances qui ne sont pas nettement définies, car alors, les changements de température, les modifications d'état physique, etc., amènent, pour la valeur du calorique spécifique, des perturbations par trop notables.

Ceci est surtout vrai pour les produits d'origine organique, et, bien que les mesures de chaleur spécifique concernant ces corps soient relativement peu nombreuses, on est frappé de la diversité des chiffres attribués souvent à une même substance, par des observateurs des plus habiles.

Un second point remarquable, c'est la valeur élevée qu'atteignent ces chiffres. Tandis que, pour les métaux et les substances d'origine inorganique, le calorique spécifique atteint à peine 0,1, arrive rarement à 0,2 et passe très exceptionnellement à 0,3, on voit que, pour les substances organiques, et principalement pour le groupe des corps gras, on obtient généralement des valeurs

qui, aux températures ordinaires, sont rarement inférieures à 0,3.

Récemment, j'ai été amené à corroborer ce fait. Au cours d'une recherche sur les points de fusion des mélanges de certains corps gras, j'ai dû prendre la chaleur spécifique des substances dont je me servais.

J'ai employé la méthode des mélanges, mais, comme j'avais affaire à des produits moins denses que l'eau, j'ai assuré leur immersion dans le liquide en les plaçant dans un petit panier en toile métallique. Le calorique spécifique de ce panier avait été déterminé avec grand soin, afin de pouvoir en tenir compte dans le calcul de C.

Mes opérations ont porté sur la cire vierge, la stéarine, la paraffine, le spermaceti, etc. ; mais, en vue de préciser certains points, je me suis surtout occupé de deux substances définies chimiquement et que j'ai pu me procurer pures.

Ce sont : 1° la *tristéarine* ($C^{57}H^{110}O^{6}$), qui fond vers 55 degrés; 2° la *palmitine* ($C^{51}H^{38}O^{6}$), qui fond vers 66 degrés 5.

J'ai étudié ces corps depuis — 17 degrés jusqu'au voisinage immédiat de leur température de fusion.

Une quinzaine de déterminations, faites avec grand soin, m'ont prouvé que la chaleur spécifique de la tristéarine varie très peu aux environs de — 6 degrés, où elle vaut 0,356 ; elle croît ensuite, en passant par les valeurs 0,397, 0,409, 0,449, 0,501, lorsque la température limite supérieure est respectivement de 10, 20, 30, 40 degrés ; elle arrive à 0,510, lorsqu'on atteint 50 degrés. Au delà de cette limite, les arêtes des petits morceaux de tristéarine commencent à s'émousser, et le calorique spécifique, entre 50 et 55 degrés, croît alors très rapidement, au point de dépasser parfois l'unité de 3 à 4 dixièmes.

Le calorique spécifique de la palmitine suit une marche analogue, ainsi que me l'ont prouvé également quinze déterminations précises ; il part de 0,330 à — 7 degrés, atteint 0,478 à 60 degrés et dépasse l'unité, dès qu'on n'est plus qu'à 3 ou 4 degrés du point de fusion.

Toutes les substances grasses avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler m'ont donné des résultats du même genre, et j'ai été amené à conclure : *que la détermination de la chaleur spécifique des corps gras est chose, sinon impossible, au moins très difficile*, parce que, dans cette détermination, *il est presque impossible d'éliminer les élévations de température provenant uniquement de la chaleur de fusion.*

Ces conclusions étaient écrites, lorsque j'ai découvert que Person, dans son mémoire sur *la chaleur latente de fusion*,

s'était *incidemment* (1) occupé de la chaleur spécifique de la cire d'abeilles et du spermaceti. Je crois utile de reproduire les suppositions de l'auteur à propos de ces deux corps.

« Je crois, dit-il, que ces corps n'ont pas d'état véritablement « solide où leur chaleur spécifique soit constante, et qu'ils des- « cendent, depuis le point où leur liquidité est complète, « jusqu'aux températures les plus basses, en changeant graduel- « lement de consistance et de capacité. Leur composition atomi- « que explique cette marche jusqu'à un certain point ».

Plus loin, et parlant des mêmes substances, l'auteur ajoute : « Il « paraît que la chaleur latente de fusion est répartie sur presque « toute la longueur de l'échelle thermométrique, on ne peut plus « la séparer de la chaleur spécifique ».

Les résultats auxquels je suis arrivé *confirment donc entièrement* les suppositions de Person.

Analyse du cuivre industriel (2)

Par M. A. Hollard.

Le *cuivre* est séparé et dosé par voie électrolytique.

Les impuretés du cuivre sont séparées de la façon suivante : le *nickel*, le *cobalt*, l'*argent*, le *plomb*, par voie électrolytique ; l'*arsenic*, par distillation ; l'*antimoine* et l'*étain*, par distillation et électrolyse ; le *soufre* et l'*or*, par précipitation.

Le *fer* est dosé par volumétrie.

Appareils d'électrolyse. — Ce sont les électrodes représentées par la figure ci-contre et qui ont déjà été décrites (3). Les dimensions adoptées pour la présente méthode sont les suivantes : électrode A ; diamètres des bases : $4^{cm}3$ et $3^{cm}2$; génératrice : $6^{cm}5$. Electrode B ; diamètres des bases : $4^{cm}5$ et $5^{cm}5$ (4).

Suivant la nature des éléments à déposer électrolytiquement sur l'électrode A, on se servira d'électrodes à surface polie ou rugueuse. Le cuivre, l'étain, le plomb (à l'état d'oxyde) se déposeront de préférence sur une surface rugueuse ; l'antimoine, le nickel, le cobalt sur une surface polie ; l'argent indifféremment sur une surface polie ou rugueuse. La distance qui sépare le bord

(1) Je dis incidemment, car tout le mémoire, qui date de 1847, se rapporte aux métaux, aux métalloïdes et aux sels inorganiques.

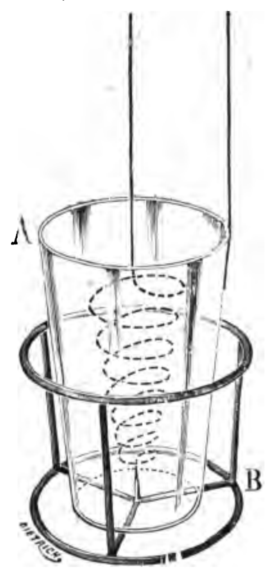
(2) La méthode décrite ici est celle qui est actuellement suivie au Laboratoire central de la Compagnie française des métaux.

(3) *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 248.

(4) Pour de très petites quantités de matière, on peut employer des électrodes plus petites, à condition de réduire l'intensité du courant indiqué.

inférieur de l'électrode A du pied de l'électrode B, au cours de l'électrolyse, doit être de $0^{cm}8$ environ.

Pratique de l'électrolyse. — Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide). — **On pèse 10 gr. de matière en copeaux, débarrassés par l'éther et par l'aimant des matières grasses et des parcelles de fer provenant** de l'outil. Ces copeaux sont introduits dans un verre de Bohême de 500 cc. environ (diamètre inférieur, $6^{cm}5$, hauteur, 18^{cm}) (1). On verse dans celui-ci 20 cc. d'acide sulfurique, puis 30 cc. d'acide nitrique (2), après avoir tout d'abord immergé les copeaux de cuivre dans une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée. Le vase est alors recouvert d'un entonnoir, dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau forment un joint hydraulique parfait. On chauffe doucement, pour achever la fin de l'attaque.



La dissolution est complète pour un cuivre affiné. Les cuivres non affinés laissent un résidu insoluble ; dans ce cas, on chauffe après l'attaque, pour rassembler le précipité et pour le débarrasser des sels de cuivre qu'il pourrait conserver.

La solution de cuivre étant étendue à 300 cc., on y plonge complètement les électrodes A et B, qui communiquent, la première avec le pôle —, la seconde avec le pôle + d'une batterie. La base de l'électrode B doit être aussi près que possible du fond du

(1) Cette grande hauteur est destinée à éviter les projections du bain en dehors du vase, pendant l'électrolyse.

(2) Si l'on veut opérer sur un poids de métal différent de 10 gr., on prend les quantités d'acide suivantes :

Pour 1 gr.	de cuivre	20 cc.	d'acide nitrique et	6 cc.	d'acide sulfurique.
— 2	—	21	—	8	—
— 5	—	25	—	15	—
— 20	—	40	—	35	—

Avec 20 gr., on met le liquide encore chaud à l'électrolyse, autrement il cristalliserait.

Pour 5 gr. et au-dessous, on peut se servir d'électrodes plus petites. Celles dont nous nous servons ont les dimensions suivantes :

Electrode A : diamètre, 3 cm. et 2 cm. 2 ; génératrice, 5 cm.

Electrode B : diamètre, 3 cm. et 3 cm.7. Les proportions d'acide sont, pour 5gr., de 10 cc. d'acide sulfurique et 15 cc. d'acide nitrique, pour un volume de 150 cc.

verre. On ferme le vase par deux demi-verres de montre, qui ne laissent passer que les tiges des électrodes, et l'on fait passer à travers le bain un courant de 1 ampère.

Lorsque la coloration bleue du liquide commence à disparaître, et alors qu'il reste moins de 50 milligr. de cuivre dans le bain, on réduit le courant à 0,5 ampère, et on ajoute au bain de l'eau oxygénée pure à 12 volumes (environ 20 cc.) ; on renouvelle cette addition de temps en temps. Ce réactif fait passer les ions As et Sb à l'état d'ions AsO^4 et SbO^4, qui ne peuvent se déposer sur la catode.

Lorsque la solution ne contient plus de cuivre, on retire le vase et on plonge rapidement les électrodes successivement dans deux vases d'eau distillée ; on les détache ensuite de leur support et on plonge la catode dans de l'alcool concentré, puis, mouillée d'alcool, dans une étuve où elle est chauffée à 90 degrés pendant 10 minutes environ ; enfin on la pèse. Le poids trouvé, diminué de celui de l'électrode, représente le poids du cuivre, plus celui de l'argent qui s'est déposé en même temps que le cuivre. On déduira donc du poids du cuivre le poids de l'argent déterminé ultérieurement. Si le cuivre à analyser contient du plomb, une partie seulement de celui-ci s'est déposé sur l'électrode B, à l'état d'oxyde, le reste du plomb étant resté dans la liqueur.

La précipitation du cuivre dans les conditions indiquées exige environ 24 heures.

Avec les cuivres riches en arsenic et en antimoine, il est très difficile, même en employant de l'eau oxygénée, d'empêcher une partie de ces corps de se déposer avec les derniers milligrammes de cuivre. On est alors obligé de retirer les électrodes lorsque la coloration bleue du liquide commence à disparaître, alors qu'il reste dans le bain environ 50 milligr. de cuivre. La catode, qui a reçu seulement une partie du cuivre, mais par contre tout l'argent, est lavée et séchée comme il a été dit précédemment. Le reste du cuivre est déposé sur une autre électrode avec un courant de 0,5 ampère. Ce cuivre est accompagné d'une partie de l'arsenic et de l'antimoine, qui lui donnent une teinte brune ou noire. On ajoute au bain de l'eau oxygénée, pour réduire la proportion de ces impuretés sur le cuivre. Lorsque le cuivre est totalement déposé, on le dissout dans de l'eau contenant 40 cc. d'acide nitrique à 36°B ; la solution, neutralisée par l'ammoniaque exempte de matières organiques (1) et ajoutée en excès, est électrolysée ($I = 0,5$ ampère). Le cuivre se dépose

(1) La présence de matières organiques donnerait lieu à un dépôt de charbon sur le cuivre.

ainsi complètement, sans entraîner d'impuretés. Il est lavé, séché et pesé. On peut, si l'on veut simplifier l'opération, le déposer sur l'électrode déjà recouverte de cuivre qu'on a retirée avant la fin de l'électrolyse ; on pèse ainsi la totalité du cuivre en une seule fois.

Dosage du nickel et du cobalt par électrolyse en solution de chlorure double ammoniacal (1). — Le bain qui a servi à l'électrolyse du cuivre et qui contient tout le nickel, tout le cobalt et tout le fer est évaporé à sec, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement, on reprend par l'acide chlorhydrique (10 cc.) et l'eau ; on chauffe pour achever la dissolution. La solution, portée à 70 degrés environ, est débarrassée de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est chauffé jusqu'à élimination du gaz sulfhydrique. On peroxyde ensuite le fer par addition d'eau oxygénée et ébullition du liquide. Celui-ci est ensuite neutralisé par l'ammoniaque, ajoutée en léger excès pour précipiter le fer ; on fait bouillir. On laisse refroidir et on ajoute encore 45 cc. d'ammoniaque libre à 10 p. 100. On étend à 300 cc. ; on laisse le peroxyde de fer se rassembler au fond du verre. On plonge complètement dans la partie claire les électrodes, et on fait passer un courant de 0,5 ampère. Au bout d'une nuit, le nickel et le cobalt sont complètement précipités. On lave et on sèche l'électrode A, comme il a été dit pour le cuivre ; enfin on pèse. Si l'on désire avoir isolément les teneurs en nickel et en cobalt, on les sépare et on les dose par les méthodes connues.

Quantité maxima de métal à précipiter pour avoir un dépôt très adhérent : 0 gr. 2.

Dosage du fer (*par volumétrie*). — Le peroxyde de fer est jeté sur un filtre, puis dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique et dosé par l'iode (méthode Mohr). Nous n'opérons cependant pas comme Mohr à chaud, mais à froid, et en remplaçant l'amidon par le sulfure de carbone comme indicateur (2). Voici la méthode telle que nous l'appliquons : la solution acide de chlorure ferrique, introduite dans un flacon bouché à l'émeri, est additionnée de bicarbonate de soude, qui neutralise la plus grande partie de l'acide et remplit le récipient de gaz carbonique. La solution acide, qui doit être jaune, sans nuance de rouge, est addi-

(1) D'après la méthode d'Ottel.

(2) Cet indicateur avait déjà été préconisé par Girard dans son procédé de dosage de l'antimoine.

tionnée de quelques gouttes de sulfure de carbone, puis de 5 cc. d'une solution à 60 p. 100 d'iodure de potassium. On bouche immédiatement le flacon et on agite. Il se sépare une quantité d'iode proportionnelle à la quantité de fer :

$$Fe^2Cl^6 + 2\,KI = 2FeCl^2 + 2\,KCl + 2\,I$$

Cet iode est dosé au moyen de l'hyposulfite de soude (à 12 gr. par litre), qu'on verse jusqu'à ce que la solution, ainsi que le sulfure de carbone, soient complètement décolorés ; on aura soin d'agiter après chaque addition d'hyposulfite.

Malheureusement, la quantité d'iode séparée n'est pas *rigoureusement* proportionnelle au fer, à cause des réactions secondaires. Malgré cela, on arrive à des résultats parfaits en ayant soin de prendre le titre de l'hyposulfite avec une quantité de fer voisine de celle à doser et de ramener au même volume.

Les écarts de proportionnalité entre les quantités d'iode et de fer sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Volume de la solution de Fe^2Cl^6	Quantité de fer	Nombre de cc. d'hyposulfite
50 à 60 cc..	0 gr. 010	4 cc. 0
id.	0 040	15 5
id.	0 100	38 4

Dosage du plomb (*par électrolyse en solution acide*). — Une nouvelle prise de 10 gr. de cuivre est attaquée par l'acide nitrique étendu contenant 50 cc. d'acide nitrique à 36° B. Les sulfures qui n'auraient pas été attaqués sont dissous par ébullition, après addition d'eau oxygénée. Le liquide, étendu à 350 cc., est soumis à l'électrolyse, l'électrode A étant reliée au pôle + et l'électrode B au pôle — L'intensité du courant doit être de 0,3 ampère. Au bout de 18 heures environ, le plomb s'est intégralement précipité sur l'électrode A à l'état d'oxyde, en un dépôt très adhérent, brun ou noir suivant l'épaisseur, tandis que le cuivre s'est déposé, en partie, sur l'électrode B. L'électrode A est alors plongée successivement dans deux vases remplis d'eau distillée, puis introduite dans une étuve qu'on chauffe progressivement jusqu'à 200 degrés. Dans ces conditions, l'oxyde de plomb correspond exactement à la formule PbO^2 ; il suffit de multiplier son poids par le facteur 0,866 pour avoir le poids correspondant au plomb métallique.

Dosage de l'argent (*par électrolyse en solution de cyanure et volumétrie*). — Si le cuivre est riche en argent, on dissout dans l'acide nitrique ($d = 1.2$) le cuivre déposé électrolytiquement sur l'élec-

trode A ; nous savons qu'il contient la totalité de l'argent. Dans le cas contraire, on dissout une nouvelle prise de 10 à 50 gr. de cuivre, suivant sa teneur présumée en argent. On fait bouillir, pour chasser les vapeurs nitreuses ; on filtre, s'il y a lieu, et on précipite le liquide, porté à 70 degrés environ, par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; on maintient cette température jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit bien rassemblé. On filtre ; on lave avec de l'eau chaude, et on redissout le précipité dans le cyanure de potassium ; on étend à 250 cc. ; la solution doit être à 2 p. 100 de cyanure de potassium. Le courant doit être de 0,05 ampère. Au bout d'une nuit, le précipité est complet.

Ce précipité pourrait être pesé, mais il est plus court de le dissoudre dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et de le titrer au sulfocyanure (méthode de Volhardt). Mais, pour que la précision à laquelle conduit cette méthode dépasse celle que fournit la pesée, il faut déterminer la fin de la réaction, non pas, comme le dit Volhardt, par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique, mais par le retour, au moyen du nitrate d'argent titré, de cette coloration rouge à la coloration blanche du sulfocyanure d'argent. La netteté de ce dernier passage est, en effet, incomparablement plus grande.

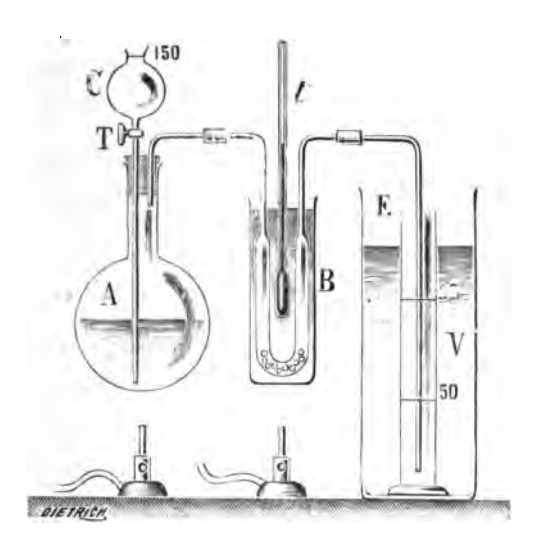
On dissout donc l'argent dans 100 cc. environ d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique ; on chauffe à l'ébullition, après l'attaque, pour éliminer toute vapeur nitreuse. La solution refroidie est additionnée de 5 cc. d'alun de fer ammoniacal à 20 p. 100, puis d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à coloration rouge. On ajoute ensuite une solution titrée de nitrate d'argent (à 2 gr. d'argent par litre), jusqu'à ce que la coloration rouge passe au rose, puis, *brusquement*, au blanc. Les solutions titrées de sulfocyanure d'ammonium et de nitrate d'argent se correspondent exactement, de sorte qu'il suffit de retrancher, du nombre de centimètres cubes de sulfocyanure employés, le nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent versés et de multiplier par 2 cette différence pour avoir le poids de l'argent en milligrammes.

Dosage de l'arsenic (par distillation et volumétrie) (1). — On introduit dans un ballon A (voir fig. ci-après), d'une contenance de 300 cc. environ, 5 gr. de métal réduit en copeaux, avec 50 gr. de sulfate ferrique (2). Puis on verse, par l'intermédiaire de la

(1) A. Hollard et L. Bertiaux (*Annales de chimie analytiques*, *1900*, p. 241).

(2) Ce sulfate doit être bien débarrassé de toutes traces de vapeurs nitreuses par des évaporations en présence d'un excès d'acide sulfurique, précédées de la pulvérisation de la matière.

boule C et du robinet T, 150 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire. On ferme immédiatement le robinet T, et, après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175 degrés, on chauffe le ballon A, d'abord doucement. Le métal se dissout, et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux ; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E, dans laquelle on a introduit d'avance 50 cc. d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 cc. de



liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu une demi-heure environ après qu'on a commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions, l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E, et l'antimoine reste dans le ballon A. Le tube en U, qui contient quelques perles de verre, retient toutes les projections qui pourraient provenir de A. La solution arsénieuse, obtenue par distillation, est titrée par l'iode. Nous rappelons les détails de cette opération : on ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 cc. d'eau d'amidon à 1 p. 100 et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

Préparation des liqueurs titrées. — *Acide arsénieux.* — Peser 3 gr. 300 d'acide arsénieux pur (ce qui correspond à 2 gr. 5 d'arsenic) en poudre fine et 9 gr. de bicarbonate de soude. Traiter le mélange par 500 cc. d'eau bouillante et prolonger l'ébulli-

tion jusqu'à ce que tout l'acide arsénieux soit dissous. Refroidir, ajouter 2 gr. de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

1 cc. = 0 gr. 0025 d'arsenic.

Solution d'iode. — Dissoudre 3 gr. 3 d'iode pur dans 50 cc. d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium ; diluer à 1 litre et titrer au moyen de 20 cc. de la solution d'acide arsénieux : 1 cc. de la solution d'iode doit correspondre à 0 gr. 001 d'arsenic. On a soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic.

On reprend de temps en temps le titre de la solution d'iode.

Solution d'amidon. — On fait bouillir 10 gr. d'amidon de pomme de terre dans un litre d'eau. On y ajoute 1 gr. environ d'alun de potasse, qui joue le rôle d'antiseptique, et, après refroidissement, on décante la liqueur claire. Cette solution se conserve pendant plusieurs mois.

Dosage de l'antimoine et de l'étain (par distillation et électrolyse). — Le liquide qui est resté dans le ballon A, et qui tient en dissolution le cuivre, ainsi que ses impuretés moins l'arsenic, est versé dans un ballon de 650 cc., dont le fond a été préalablement recouvert extérieurement d'un enduit pouvant lui permettre de supporter une haute température (1). On introduit dans ce ballon 100 cc. de chlorure de zinc (2) ayant pour densité 2,00 ; puis on distille l'antimoine et l'étain à l'état de chlorures, en faisant passer, pendant tout le temps de l'opération, un courant d'acide chlorhydrique gazeux (3). Les chlorures d'antimoine et d'étain sont reçus dans une fiole contenant de l'eau refroidie extérieurement par l'eau froide. Vers la fin de la distillation, on voit passer, par le tube de dégagement, des fumées blanches; on arrête la la distillation quand ces fumées blanches ont fini de passer.

Le tube de sortie du ballon, au lieu d'être coudé à angle droit,

(1) Cet enduit s'obtient en plongeant le ballon dans une bouillie très claire de terre à four, délayée dans de l'eau tenant en dissolution un peu de borate de soude et en suspension un peu de magnésie. Lorsqu'on a plongé le ballon dans ce liquide; on l'en retire, on le sèche et on recommence cette manipulation deux à trois fois.

(2) C'est Ulke (*Engineer and Mining Journal*, 1898, p. 727) qui a préconisé le premier le chlorure de zinc pour la séparation de l'antimoine dans le cuivre par distillation ; mais, d'après la méthode qu'il indique, il ne faut pas moins de trois distillations successives pour avoir la totalité de l'antimoine.

(3) L'acide chlorhydrique gazeux est obtenu par addition continue et régulière d'acide sulfurique à la solution chlorhydrique du commerce, ces deux liquides étant exempts d'arsenic.

comme pour le ballon A, est coudé à angle aigu, de façon à faciliter le départ des vapeurs lourdes constituées par les chlorures d'antimoine et d'étain. De plus, l'extrémité de ce tube qui plonge dans le col du ballon est fermée ; les vapeurs distillées y pénètrent par un trou latéral. Ce dispositif a pour but d'empêcher les projections du ballon de pénétrer dans le tube de dégagement. Un fourneau à couronne (Wiesnegg) chauffe le fond du ballon uniformément, pour éviter les soubresauts. Une feuille d'amiante, enfilée par le col et reposant sur la partie supérieure du ballon, rend la température encore plus homogène et protège le bouchon de caoutchouc contre les atteintes de la chaleur. La partie distillée est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide chlorhydrique en excès, enfin traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'antimoine et l'étain. Les sulfures d'antimoine et d'étain sont filtrés, lavés avec une solution d'acide sulfhydrique, puis dissous dans un mélange à volumes égaux de cyanure de potassium à 20 p. 100 et de sulfure de sodium concentré (de densité 1,22 et préparé suivant les indications de Classen). La solution ainsi obtenue, qui doit occuper un volume de 220 cc., est introduite dans un verre de Bohême d'un diamètre de 6 cm. ; on y plonge les électrodes, qui doivent se trouver complètement immergées, et l'on fait passer un courant de 0,05 ampère pendant une nuit. L'antimoine se dépose intégralement et forme un dépôt métallique gris d'acier très adhérent. Il est absolument exempt d'étain. Pour avoir un dépôt très adhérent, il ne faut pas dépasser 0 gr. 05 comme quantité d'antimoine à déposer.

Si le cuivre ne contient pas d'étain, ce qui est le cas général, on peut employer une solution moins riche en cyanure et en sulfure (62 cc. 5 de cyanure de potassium à 20 p. 100 et 20 cc. de sulfure de sodium pour un volume total de 220 cc.).

La solution de cyanure et de sulfure, qui ne contient plus que l'étain, est additionnée d'acide sulfurique étendu, jusqu'à précipitation du sulfure d'étain. On chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et l'acide cyanhydrique ; puis, on additionne d'acétate de soude en excès, et l'on fait bouillir. On ajoute de l'eau oxygénée et l'on fait bouillir de nouveau ; tout l'étain est précipité à l'état d'oxyde insoluble. Ce précipité est filtré, lavé (1), puis dissous dans une solution d'acide chlorhydrique et d'oxalate d'ammoniaque : le liquide, étendu à 300 cc., doit contenir 27 gr. d'oxalate d'am-

(1) Le lavage doit enlever les quelques milligrammes de cuivre qui ont pu passer à la distillation. Avec un lavage incomplet, ce cuivre se déposerait électrolytiquement avec l'étain.

moniaque et 27 cc. d'acide chlorhydrique. Il est électrolysé à chaud (40 degrés environ) avec une intensité de 0,7 ampère. Tout l'étain se dépose en couche blanche très adhérente.

Dosage de l'or (*à l'état métallique*). — 100 gr. de cuivre sont dissous dans 750 cc. d'acide nitrique de densité 1,2 ; après dissolution, on fait bouillir, pour chasser les vapeurs nitreuses, et on filtre.

Le filtre, qui contient tout l'or, est séché ; puis, le tout est brûlé. On coupelle le résidu de la combustion avec du plomb et un petit morceau d'argent. Le bouton d'argent obtenu par coupellation, qui contient tout l'or, est dissous dans l'acide nitrique de densité 1,2. L'or resté insoluble est séché et pesé.

Détails de l'opération. — Combustion du filtrat. Le filtre et son contenu sont déposés sur une petite feuille de plomb pur, aussi mince que possible, ayant la forme d'un carré de 7 cm. de côté environ (les feuilles que nous employons ont été laminées et pèsent environ 20 gr.). On allume le filtre ; puis, on le laisse se consumer tout seul ; après la combustion, on dépose, sur la petite feuille de plomb, un morceau d'argent de quelques centigrammes. Enfin, on enveloppe le tout avec la petite feuille de plomb, en formant un petit paquet aussi serré que possible. On porte celui-ci au moufle dans une coupelle déjà rouge. Après la coupellation, le petit bouton obtenu est placé dans un matras d'essayeur rempli au 1/5 par de l'acide nitrique pur (exempt de chlore) de densité 1,2. On chauffe lentement le matras légèrement incliné, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient été chassées. On décante ensuite avec soin le liquide clair ; puis, on remplit le matras au tiers avec de l'eau et on décante de nouveau. On recommence le lavage s'il y a lieu ; enfin, on remplit complètement le matras d'eau ; puis, on le retourne brusquement dans un petit creuset en terre, dit *creuset à recuire*. Lorsque l'or s'est bien déposé dans le creuset, on relève le matras. L'eau qui reste dans le creuset est décantée, et celui-ci est porté au bord d'un moufle ; lorsqu'il est bien sec, on l'introduit à l'intérieur du moufle, où il est porté à la température du rouge sombre pendant quelques minutes. Après refroidissement, l'or, qui doit être bien jaune, est versé sur le plateau d'une balance d'essayeur et pesé.

Dosage du soufre (*à l'état de sulfate de baryum*). — On attaque de 5 à 20 gr. de cuivre, suivant sa richesse en soufre, par de l'eau régale chargée d'acide nitrique, et l'on dose le soufre dans la liqueur par les méthodes connues.

Recherche et dosage de la dulcine dans les matières alimentaires.

Par M. J. Bellier.

La dulcine, connue aussi sous le nom de *sucrol*, est, au point de vue chimique, la phénétol-carbamide $CO\langle{}^{AzH.C^6H^4O.C^2H^5}_{AzH^2}$. C'est un édulcorant possédant un pouvoir sucrant considérable (200 fois environ supérieur à celui du sucre). Sous ce rapport, elle est un peu inférieure à la saccharine; mais sa saveur sucrée est plus franche et plus agréable. Elle est très peu soluble dans l'eau, qui en dissout 1 gr. 25 par litre environ à froid, peu soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone; aisément soluble, au contraire, dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle. Son insolubilité dans les liquides aqueux est un obstacle à son emploi, mais il n'est pas douteux que, si l'on parvenait à la solubiliser, comme on est parvenu à solubiliser la saccharine en la salifiant, elle remplacerait fréquemment cette dernière. Cependant, malgré son peu de solubilité, il paraîtrait qu'elle a été observée dans la bière.

Cette substance ne se retrouvant pas par les méthodes qui servent à extraire et à caractériser la saccharine, une méthode permettant de l'extraire des aliments et des boissons, de la caractériser et de la doser est de nature à rendre des services aux chimistes.

Morpurgo a déjà publié la méthode d'extraction suivante pour les vins, méthode qui est applicable à la bière :

On ajoute au liquide un vingtième de son poids de carbonate de plomb, et on évapore à consistance sirupeuse; le produit est épuisé par l'alcool; on distille le solvant et on reprend le résidu par l'éther, qui abandonne la dulcine par évaporation; on caractérise ensuite la dulcine par la réaction suivante : on dissout le résidu dans l'acide sulfurique concentré, en présence d'un peu de phénol; on chauffe jusqu'à coloration brune; on étend d'eau et on fait couler avec précaution de l'ammoniaque sur le liquide. A la zone de contact, il se manifeste une coloration bleue ou violette caractéristique. On peut encore identifier la dulcine à l'aide de la réaction de Jorissen, qui est très sensible; pour produire cette dernière, on reprend le résidu par 4 à 5 cc. d'eau chaude; on ajoute 2 à 4 gouttes de nitrate mercurique préparé comme suit : on dissout dans l'acide azotique dilué 2 gr. d'oxyde mercurique jaune bien lavé; on ajoute une solution de soude, jusqu'à formation d'un léger précipité permanent; on étend à 15 cc.

avec de l'eau distillée ; puis on décante après repos. On chauffe au bain-marie bouillant, pendant 5 à 10 minutes, le tube renfermant la solution de dulcine et le nitrate mercurique ; lorsque la quantité de dulcine est un peu considérable, le liquide est rouge violacé ; il est incolore lorsque la quantité est faible. Dans l'un comme dans l'autre cas, on ajoute quelques centigrammes d'oxyde puce de plomb ; le liquide prend alors une très belle coloration violette stable. Au lieu de recourir à ce mode d'extraction et à ces réactions, on peut procéder d'après la nouvelle méthode suivante.

La dulcine, par ses groupements urée et phénol, peut donner des combinaisons très insolubles sous l'influence de certains réactifs ; lorsqu'on fait réagir une solution de brôme sur une solution aqueuse de dulcine, il se forme peu à peu un composé insoluble, qui trouble le liquide et se dépose ensuite ; cependant, en présence de faibles quantités de dulcine, la réaction est peu nette.

Bien qu'il semble possible de doser la dulcine par cette réaction, je lui préfère la suivante : si l'on dissout la dulcine dans l'acide sulfurique concentré, qu'on ajoute quelques gouttes d'aldéhyde formique à 30 ou 40 p. 100 et qu'on étende d'eau distillée, il se forme un précipité floconneux, plus ou moins abondant, ou un simple louche, suivant les proportions d'édulcorant. Avec moins de 1 milligr. de dulcine, on obtient encore un louche très apparent, en employant 1 cc. d'acide sulfurique, 1 goutte d'aldéhyde formique et étendant d'eau à 5 cc. ; la réaction est donc très sensible, et le composé formé très insoluble. Ce composé se laisse très aisément recueillir, filtrer et laver. D'autre part, la réaction parait bien régulière, car, en employant 200 milligr. de dulcine, on obtient toujours de 196 à 198 milligr. du composé nouveau.

Mes occupations ne me permettent pas de déterminer la nature de ce composé, mais il pourrait être le résultat de la substitution de CH^2 à H^2 dans le groupement phénolique, avec élimination d'eau. L'urée et l'alcool ne donnent, en effet, dans les conditions de l'expérience, aucun composé insoluble, tandis que le phénol, la résorcine, le pyrogallol, etc. se comportent comme la dulcine. Cette substitution conduirait à une légère augmentation de poids, environ 3,5 p. 100, alors que j'obtiens une diminution de 1 à 1,5 p. 100 ; mais je ne suis certain ni de la pureté de la dulcine employée, ni de l'insolubilité absolue du corps nouveau. Quoi qu'il en soit, on peut considérer que la dulcine donne sensiblement poids pour poids du nouveau produit.

Lorsque la quantité de dulcine est considérable, 0 gr. 1 à 0 gr. 2 pour 5 cc. d'acide sulfurique, il est peu avantageux d'étendre d'eau, car le précipité se prend en grumeaux, qu'il est impossible de laver ; il est préférable, dans ce cas, de verser le produit de la réaction dans 50 cc. d'eau distillée.

L'extraction de la dulcine par le procédé Morpurgo étant longue, j'ai cherché à la simplifier en m'adressant à un solvant insoluble dans l'eau, qui pourrait l'extraire aussi simplement que l'on extrait la saccharine de ses solutions acidulées. L'acétate d'éthyle remplit assez bien ce but. Pour la limonade, les sirops étendus d'eau, etc., il suffit de rendre le liquide alcalin et d'agiter vivement avec l'éther acétique ; la séparation des liquides se fait rapidement, et aucune substance nuisible ne se dissout dans l'éther acétique. Avec le vin, la bière, quelques sirops de fruits, les confitures étendues d'eau, etc., lorsque ces produits ont été alcalinisés, il se forme une émulsion presque irréductible ; d'autre part, l'éther acétique enlève, en même temps que la dulcine, des substances qui troublent la réaction ; il faut donc, au préalable, les déféquer. Pour les sirops de fruits, les confitures, on dilue avec de l'eau ; on ajoute un excès d'acétate basique de plomb et on filtre. L'excès de plomb est précipité par le sulfate de soude, et le sulfate de plomb est séparé par le filtre. Le liquide alcalinisé est alors prêt pour l'épuisement.

Ce genre de défécation pourrait être employé pour le vin, mais le suivant est plus expéditif et préférable. A 200 cc. de vin, on ajoute 2 gr. d'acétate mercurique, et, après agitation, un petit excès d'ammoniaque, et on filtre.

Ni l'acétate de plomb, ni l'acétate mercurique ne donnent des résultats satisfaisants avec la bière. Ces deux sels peuvent être remplacés par le phosphotungstate de soude. A 200 cc. de bière, on ajoute 2 à 3 gr. de phosphotungstate pulvérisé et 10 à 20 gouttes d'acide sulfurique. Après vive agitation et repos de quelques minutes, on filtre et on alcalinise le filtratum avec de l'ammoniaque. Les produits de la confiserie, de la patisserie peuvent être déféqués par un des procédés ci-dessus.

Les produits étant ainsi préparés, si l'on veut simplement rechercher la dulcine, on en introduit 200 cc. dans une boule à séparation, avec 50 cc. d'acétate d'éthyle neutre ; on agite vivement pendant 1 minute ; puis on laisse la séparation des liquides se faire ; elle est généralement rapide ; on soutire la couche inférieure aqueuse ; on reçoit l'éther dans un vase et on le passe sur un filtre sec. Le liquide, qui doit être parfaitement limpide, est distillé complètement à sec ; on fait passer un courant d'air dans

le récipient, pour chasser les dernières parties d'éther acétique.

Avec la limonade, le sirop de sucre et certains vins, on obtient la dulcine parfaitement cristallisée, pour peu que son poids dépasse 2 centigr. par litre du liquide mis en expérience. Pour la majeure partie des vins et pour la bière, on n'obtient une cristallisation nette que lorsque la quantité de dulcine dépasse 4 à 5 centigr. par litre ; ces liquides cèdent toujours une quantité plus ou moins grande de matières grasses et résineuses, qui empêchent la cristallisation d'être aussi nette ; ces matières gênant la réaction finale, il faut les éliminer autant que possible ; on y parvient, bien qu'incomplètement, par des dissolutions dans l'eau distillée chaude et des évaporations successives à siccité.

Lorsqu'on considère le produit comme suffisamment pur, on le dissout une dernière fois dans l'eau distillée chaude, et l'on évapore à siccité dans une petite capsule de porcelaine. On ajoute alors 1 à 2 cc d'acide sulfurique concentré, quelques gouttes d'aldéhyde formique, et, après 1/4 d'heure de contact, on étend à 5 cc. avec de l'eau distillée.

Si les produits ne contenaient pas de dulcine, les liquides provenant de la limonade, des sirops, sont absolument limpides ; même après refroidissement, ceux provenant du vin ou de la bière présentent généralement un louche à peine perceptible. Si la dulcine était présente, on obtient, au contraire, un louche très apparent ou un précipité plus ou moins abondant.

Si les liquides (vin, bière, etc.) mis en expérience contenaient au-delà de 2 centigr. de dulcine par litre, le précipité dans le liquide final est déjà très net et ne peut laisser aucun doute ; avec 1 centigr. seulement, on n'obtient qu'un faible louche, plus abondant que celui obtenu avec des produits sans dulcine, mais qui peut laisser un doute. Je recommande, dans ce cas, de contrôler par la réaction de Jorissen. A cet effet, la dulcine, extraite et purifiée comme il vient d'être dit, est dissoute dans 2 à 3 cc. d'eau bouillante et versée dans un tube à essai ; on ajoute 4 à 5 gouttes de nitrate mercurique et on chauffe pendant 5 minutes au bain-marie bouillant ; en général, il se forme un précipité, mais il ne gêne pas la réaction ; le tube ayant été retiré du bain-marie, on y ajoute une petite quantité d'oxyde puce de plomb. L'excès de cet oxyde, ainsi que le composé de mercure insoluble, se déposent rapidement, et on aperçoit la couche liquide supérieure manifestement violette, pour peu que le liquide examiné renferme 5 milligr. de dulcine par litre.

Le dosage est effectué de la même manière, sauf quelques précautions en plus. Les liquides alcooliques dissolvant une

quantité d'éther acétique non négligeable, cette solubilité a peu d'inconvénients pour une recherche qualitative, mais elle gêne pour une extraction complète ; il faut donc, avant défécation, éliminer l'alcool ; un seul épuisement à l'éther acétique n'enlève pas non plus la totalité de la dulcine ; il faut en faire deux, pour chacun desquels on emploie 50 cc. de solvant (1). Le résidu de l'épuisement, purifié, est dissous dans 1 à 5 cc. d'acide sulfurique concentré, suivant quantité ; on ajoute quelques gouttes d'aldéhyde formique ; puis, après 1/4 d'heure de contact, on étend à un volume de 10 à 50 cc. avec de l'eau distillée.

Après 24 heures de repos, on recueille le précipité sur un filtre taré après dessiccation ; on le lave avec l'eau distillée (si le lavage est incomplet, le filtre noircit à la dessiccation) ; on absorbe l'eau avec du papier buvard ou une brique poreuse ; on dessèche, puis on pèse. La différence entre les deux pesées donne le poids de la dulcine contenue dans les 200 cc. de liquide employé.

Des expériences de dosage sur du vin, de la bière, de la limonade contenant 1 décigramme de dulcine par litre ont donné les résultats ci-dessous :

		Poids du produit insoluble.
200 cc.	limonade....	0,018
—	—....	0,017
—	vin....	0,020
—	bière....	0,021

La saccharine, dans les mêmes conditions, ne donne pas de composé insoluble.

Sur les pepsines du commerce et leur titrage.

Par M. A. Ruffin, expert-chimiste à Tourcoing.

Découverte par Schwann, isolée par Warmann et Papenheim, et introduite dans la thérapeutique par Corvisart, la pepsine est un ferment soluble déterminant la peptonisation des albuminoïdes, c'est-à-dire un ferment capable de rendre les matières albuminoïdes solubles et assimilables sous le nom de *peptone*.

La pepsine se trouve à l'état naturel dans le suc gastrique des

(1) Avec le vin et la bière ne contenant plus d'alcool, il se forme généralement une émulsion avec l'éther acétique et une partie du liquide aqueux. En pareil cas, lorsque la majeure partie du liquide aqueux s'est séparé, on le soutire et on agite vivement la boule à séparation, puis on laisse reposer. On peut également ajouter quelques gouttes d'alcool et agiter doucement.

animaux supérieurs. On l'extrait des estomacs de porc, de veau ou de mouton par des procédés industriels qui varient beaucoup et sur lesquels nous ne croyons pas devoir insister.

D'ailleurs, les fabricants sont peu disposés à donner des renseignements précis sur leur *modus faciendi*, et l'on peut dire que chaque fabricant opère par un procédé distinct.

Quel que soit le procédé de préparation employé, il permet d'obtenir l'une ou l'autre des deux formes sous lesquelles se présente la pepsine dans le commerce :

1° Pepsine en paillettes ;

2° Pepsine extractive.

La pepsine en paillettes est un produit jaune, à écailles demi-tran-parentes, à odeur *sui generis*, non putride.

La pepsine extractive se présente sous la forme d'une pâte ferme, de couleur blonde ambrée, à odeur un peu plus forte que la pepsine en paillettes, peu agréable, mais non putride, et d'une saveur fade. Ce produit absorbe rapidement l'humidité de l'air, devient visqueux et subit la fermentation putride. Pour le préserver de toute altération, on y mélange ordinairement de l'amidon très sec.

La Pharmacopée française de 1884 ne mentionne que ces deux pepsines et s'explique ainsi sur leurs propriétés et leur mode d'essai :

La *pepsine médicinale* constitue une poudre d'un blanc grisâtre, qui est un mélange de pepsine extractive et d'amidon. Elle a une odeur qui rappelle franchement celle de la présure, mais qui n'a rien de putride. Elle est partiellement soluble dans l'eau.

La *pepsine extractive* se retire des estomacs de porc ou encore des caillettes de mouton ou de veau. Elle doit se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu sensible.

Essai. — La pepsine médicinale en poudre doit répondre à l'essai suivant :

Introduisez dans un flacon à large ouverture :

Pepsine médicinale	0 gr. 50
Eau distillée	60
Acide chlorhydrique officinal	0 » 60
Fibrine de porc lavée et fraîchement essorée . . .	10 »

Placez le flacon dans une étuve à eau chaude, dont la température devra être maintenue à 50 degrés, et faites digérer pendant six heures, en ayant soin d'agiter fréquemment jusqu'à dissolution complète de la fibrine, et puis toutes les heures environ.

10 centimètres cubes de la liqueur refroidie et filtrée ne doivent pas se troubler par l'addition de 20 à 30 gouttes d'acide azotique ;

l'alcool détermine, au contraire, un précipité blanc abondant (1).

En opérant de cette façon, on obtient ce qu'on appelle le titre d'une pepsine. Or, que signifie ce mot : *titre* ?

On appelle titre d'une pepsine la quantité en grammes de fibrine qui peut être peptonisée par 1 gramme de cette pepsine.

Quand on dit qu'une pepsine titre 20, cela veut dire que 1 gramme de cette pepsine peut peptoniser 20 grammes de fibrine ; quand on dit qu'une pepsine titre 50, cela veut dire que 1 gramme de cette pepsine peut peptoniser 50 grammes de fibrine, etc.

D'après ce que nous venons de voir, le titre de la pepsine amylacée du Codex doit être de 20, c'est-à-dire que 1 gramme de cette pepsine doit, comme il est indiqué plus haut, peptoniser 20 grammes de fibrine.

Dès lors, frappé des écarts de prix considérables que présentent les différentes pepsines du commerce, nous en avons examiné différents échantillons, sur la valeur commerciale desquels nous avions besoin d'être fixé de suite. Etonné des résultats obtenus, nous doutions de nous, malgré notre habitude de ce genre de recherches et bien que nous ayons suivi scrupuleusement les indications du Codex. Nous nous étions, pour ces essais, servi de fibrine extraite du sang de porc, préparation longue et ennuyeuse (2), et peut-être avions nous commis quelque erreur dans la façon de préparer cette fibrine ?

(1) La pepsine extractive doit répondre à ce mode d'essai à la dose de 20 centigrammes seulement.

(2) *Préparation de la fibrine destinée aux essais de la pepsine.* — On peut employer, dans les essais, la fibrine de mouton, de porc ou de veau : ces trois sortes de fibrine demandent le même temps pour leur transformation. On ne doit pas employer la fibrine de bœuf, dont les filaments sont plus volumineux et plus lentement attaqués par la pepsine.

Pour préparer la fibrine, on bat le sang chaud de mouton, de porc ou de veau, avec un balai d'osier. La fibrine s'attache aux branches du balai en filaments d'autant plus fins que le battage a été plus vif. On la lave à grande eau, qu'on renouvelle de temps en temps, en exprimant chaque fois, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décolorée, ce qui demande 4 à 5 heures. Au moment de l'employer, on doit l'essorer en la pressant dans un linge. Il faut, de plus, en séparer les poils qui l'accompagnent et les gros morceaux de fibrine qu'un battage incomplet aurait laissés au milieu des filaments.

La fibrine doit être essorée seulement au moment de l'employer. Si elle reste exposée à l'air libre, elle se dessèche rapidement et devient alors réfractaire à l'action de la pepsine.

Lorsqu'on a de fréquents essais à faire, on peut conserver la fibrine dans la glycérine. Dans ce cas, on doit, avant de l'employer, la laver à grande eau pour enlever toute trace de glycérine. Mais, comme la fibrine ainsi conservée donne, après un court espace de temps, des digestions moins nettes, il est préférable d'employer la fibrine fraîche. (Vigier, *J. de Pharm. et de Ch.*, 5e série, t. IX, année 1884, p. 464).

Nos	Titre	Excipient d'après l'examen microscopique.
1	10	Amidon grillé (maïs).
2	plus de 20	Amidon de maïs.
3	moins de 20	Amidon de maïs.
4	moins de 20	Amidon de maïs et amidon grillé (dextrine).
5	20	Amidon de maïs et amidon grillé (dextrine).
6	moins de 20	Amidon de maïs et amidon grillé (dextrine).
7	20	Amidon de maïs.
8	moins de 5	Amidon de maïs.
9	moins de 20	Amidon de maïs.
10	moins de 20	Amidon grillé (dextrine).
11	moins de 20	Mélange d'amidon de maïs et d'amidon grillé (dextrine).
12	20	Amidon de maïs.
13	10	Amidon de maïs.
14	10	Amidon de maïs.
15	moins de 10	Amidon grillé (dextrine).
16	moins de 20	Amidon grillé (maïs).
17	moins de 20	Amidon de maïs.
18	10	Amidon de maïs.
19	moins de 20	Amidon de maïs et amidon grillé.
20	10	Amidon de maïs.

Aussi, comme contrôle et afin d'éviter toute erreur, fîmes-nous la contre-épreuve par la méthode qu'indique le Supplément de la Pharmacopée belge et qui est la suivante :

Pepsine	0 gr. 25
Eau distillée	50 »
Acide chlorhydrique	0 » 60
Blanc d'œuf cru, battu pour rompre les cellules et passé au travers d'un linge fin	15 »

Mêlez et chauffez pendant 6 heures à 45 degrés, en agitant de temps en temps.

10 grammes de liquide clair et chaud ne doivent pas se troubler par l'addition de 20 à 40 gouttes d'acide nitrique.

Or, nous obtînmes les mêmes résultats, ce qui effaçait nos derniers doutes.

Nous entreprîmes alors 20 essais sur 20 échantillons pris au hasard, et nous consignons dans le tableau ci-contre le résultat de ces recherches.

En résumé, sur 20 échantillons :

1 nous a donné un titre supérieur à 20 ;

3 nous ont donné le titre 20 ;

9 approchent plus ou moins du titre 20, sans l'atteindre ;

5 ont titré 10 ;

2 moins de 10, dont 1 avec un titre de 2 à 3.

Dans de telles conditions, ne faut-il pas se demander quels effets on peut attendre de pareils produits, soit qu'on les absorbe sous forme de poudre, soit qu'ils servent de base à la préparation d'élixirs ou de vins dits de pepsine, dans lesquels celle-ci entre à la dose de 5 p. 100.

Formule empirique servant à déterminer le rendement d'un blé en toutes farines.

Par MM. Marion, ingénieur-chimiste, et le Docteur Manget.

En considérant tous les blés entrant en mouture, tant indigènes qu'étrangers, on trouve, en moyenne et en bon travail, 23,40 p. 100 d'issues (recoupes, remoulages, gros sons).

Avec le procédé de mouture actuel, ces issues renferment, en moyenne, 12,80 p. 100 d'humidité.

Partant de là, on pratique sur le blé à étudier le décorticage d'après le procédé Aimé Girard, en opérant sur 1 gramme de grains tout venant, à condition qu'ils soient entiers et sains.

On sait que ce procédé consiste à faire tremper, pendant 3 à 4 jours, les grains de blé dans l'eau distillée ; on les fend suivant

le sillon et on enlève avec une curette en bois la pâte d'amidon formée dans chacune des demi-enveloppes. D'autre part, une analyse préliminaire, faite sur quelques grammes du blé réduit en boulange, donne l'humidité propre de ce blé.

On a donc :

Humidité	$= h$
Ecorce et germes.....	$= e$
Amande farineuse....	$= a$
Total.........	$= 100$

Si à e nous appliquons l'humidité propre aux issues et si l'on distrait de a la quantité de farine nécessaire pour faire de e des issues, on aura, par différence sur 100, la toute farine. Mais, en opérant ainsi, nous ne tenons pas compte des déchets de nettoyage du grain, ni du mouillage qu'on fait subir au grain avant mouture et qui est pratiqué partout aujourd'hui. Or, l'humidité naturelle des blés oscille entre 11 et 17 p. 100, soit 14 en moyenne ; on peut donc admettre qu'au-dessus de 14, les blés sont mouillés, et qu'au-dessous, ils sont moulus sans subir le mouillage. Si h est cette teneur en humidité ; $14 - h$ pourra être positif, nul ou négatif, suivant les provenances ; dans la formule à établir, cette expression représentera bien l'effet du mouillage du blé ; un blé sec (cas de $14 - h > 0$) aura son rendement relevé, tandis que, pour un blé très humide, plus difficile à dépouiller, les issues sont ce qu'on appelle grasses et le rendement est diminué.

En appliquant le même raisonnement aux déchets, on trouve, en mouture, que les blés ont, en moyenne, 2,20 p. 100 de déchets. Si d est le déchet du blé à étudier, la formule du rendement renfermera une expression : $2{,}20 - d$, analogue à la précédente pour l'humidité.

C'est en tenant compte de tout ce qui précède que nous avons pu établir une formule de la forme :

$$100 - 1.147 \times e + 14 - h + 2.20 - d$$

que nous avons vérifiée en l'appliquant à un blé dont la mouture, portant sur 500 quintaux, avait été faite très soigneusement ; nous avons obtenu finalement la formule empirique suivante :

$$\text{Rendement en toute farine} = 100 - \left[1.147 \times e + \frac{h + d}{2}\right]$$

dans laquelle e représente le pourcentage d'écorce et de germes, h l'humidité du blé et d son déchet. Or, cette dernière quantité est impossible à apprécier sur un petit échantillon. Aussi, avons-

nous établi le déchet moyen pour chaque espèce de blé, en nous basant sur les chiffres trouvés industriellement et portant sur plusieurs années :

		Déchet.
Nouvelle-Zélande		1.10
France		1.25
Chili		1.80
Amérique du Nord	Red Winter	1.85
	Hard Winter	
	Saint-Louis	
Blue Stem		1.90
Australie		2 »
Bombay Club I choice et White Pissy		2.25
Californie		2.35
La Plata		2.35
Russie Ghirka		2.55
» Azima		
» Sibérie		
Walla-Walla		2.80
Danube et Pologne		2.85
Burgas		4.30

En appliquant cette formule empirique à des blés étrangers et indigènes et comparant les résultats à ceux réellement obtenus au moulin sur une mouture d'au moins 500 quintaux, on a le tableau suivant, signalant soit le boni (dû à un fort mouillage), soit la perte obtenue à l'usine, dans quelques cas.

1° Blés étrangers :

Blé	Rendement calculé	Rendement de l'usine	Boni usine (dû au mouillage)	Perte usine (due à l'évaporation et aux poussières)
Australie	75.17	75.68	»	»
Californie	76.04	76.85	»	»
Blue Stem	75.21	75.43	»	»
Danube	75.75	75.42	»	»
Id.	74.64	77.04	3.20	»
Ghirka	73.31	73.32	»	»
Ghirka	72.50	72.05	»	»
Burgas	72.95	73.19	»	»
La Plata	74.22	74.18	»	»
Red Winter	75.73	75.10	»	»
Saint-Louis	74.72	75.50	»	»

2° Blés français récoltés dans les départements de :

Blé	Rendement calculé	Rendement de l'usine	Boni usine (dû au mouillage)	Perte usine (due à l'évaporation et aux poussières)
—	—	—	—	—
Vienne	74.68	75.37	»	»
Seine-et-Oise	75.72	74.03	»	1.43
Loir-et-Cher	75.30	74.10	»	1.70
Loir-et-Cher	76.02	75.17	»	»
Somme	73.72	73.51	»	»
Loiret	75.52	75.24	»	»
Maine-et-Loire	77.34	77.42	»	»
Indre	76.90	76.41	»	»
Somme	76.20	75.25	»	1.30
Loiret	76.76	76.24	»	»

3° Mélange de 6 blés indigènes et exotiques :

	74.95	75.05	»	»

Bien que cette formule soit empirique, elle peut, néanmoins, rendre de grands services au minotier, qui pourra se rendre compte de la valeur d'un blé, même s'il n'en possède qu'un très faible échantillon.

Salicylate de fer; nouvel indicateur pour l'acidimétrie.

Nous recevons de M. Courtonne la lettre suivante, que nous nous empressons de publier :

« Monsieur,

« Les *Annales de chimie analytique* (numéro du 15 juillet 1900) renferment une note de M. Jules Wolff, intitulée : *Salicylate ferrique;* NOUVEL *indicateur pour l'acidimétrie.*

« Cet indicateur a été signalé, en mai 1875, par M. le Dr Weiske, dans *Journat für praktische Chemie.* La traduction de l'article a paru dans le *Moniteur scientifique* du dr Quesneville de novembre 1875.

« Le simple énoncé de cette date suffit à faire croire que M. J. Wolff ne connaît pas le travail du dr Weiske ; si je me suis rappelé cette antériorité, c'est que je me suis précisément servi longtemps du salicylate ferrique pour les titrages.

« Quand on opère en solution incolore, très diluée, la coloration violette, qui augmente en effet d'intensité au fur et à

mesure qu'on approche de la neutralité, atteint le maximum d'intensité au moment précis où cette neutralité est obtenue. Elle disparaît ensuite subitement, sans passer à la teinte jaune. Le réactif est d'une extrême sensibilité.

« L'explication des phénomènes est, n'est-ce pas ? très simple. Le salicylate ferrique ne peut exister qu'en milieu neutre, ou bien très légèrement acide ou alcalin : cela dépend de la nature des corps en présence. Dès lors, on comprend que la coloration apparaisse et disparaisse, suivant l'état des solutions.

« En vous signalant ce travail ancien, je vous prie de ne voir là qu'un témoignage de l'intérêt que je porte à votre excellente Revue.

« Veuillez agréer, etc.

H. Courtonne.

Dosage de la potasse à l'aide de l'acide phosphomolybdique

Par M. Raulin.

Nous avons mis sous les yeux de nos lecteurs, dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du mois d'août dernier, une revendication de priorité de M. Wavelet, relativement au procédé de dosage de la potasse à l'aide de l'acide phosphomolybdique, et nous avons publié le détail du procédé publié par lui en 1898.

Nous avons reçu, depuis la publication de ce procédé, une lettre de notre collaborateur. M. Garola, directeur de la Station agronomique de Chartres, qui nous signale un article publié en 1890 par M. Raulin, professeur à la Faculté des sciences de Lyon et directeur de la Station agronomique du Rhône, lequel a publié, dans les *Annales de la science agronomique française et étrangère* (1890, t. I, page 183) un article intitulé : *Dosage de l'humus et de la potasse dans la terre*, article dans lequel il propose le dosage de la potasse à l'aide de l'acide phosphomolybdique.

Nous croyons, d'ailleurs, intéressant de reproduire ci-dessous le procédé de M. Raulin, tel qu'il est indiqué dans le Recueil que nous a signalé M. Garola.

Ce procédé repose sur la faible solubilité, dans les liquides aqueux, du phosphomolybdate de potasse, tandis que les phosphomolybdates de soude, de magnésie, de chaux, de fer et d'alumine y sont plus ou moins solubles.

Il consiste à transformer en nitrate les sels de potasse séparés de la terre, à précipiter la potasse par l'acide phosphomo-

lybdique, à isoler et peser le phosphomolybdate de potasse formé. Le poids de la potasse s'obtient en multipliant par $\frac{5.2}{100}$.

Il y a lieu, dit M. Raulin, de prendre certaines précautions, afin de rendre le procédé pratique et exact : le phosphomolybdate de potasse précipité passe facilement à travers les filtres, surtout lorsqu'il est en suspension dans l'eau pure ; certains sels en solution, l'azotate de soude, par exemple, diminuent cette aptitude. D'autre part, la dessiccation, même à une température ne dépassant pas 50 degrés, rend le précipité moins apte à traverser les filtres.

Le phosphomolybdate de potasse est lent à se précipiter dans les liqueurs étendues ; il est également lent à se dissoudre, une fois précipité ; de plus, il n'est pas complètement insoluble dans l'eau pure ; il est très soluble dans les liqueurs alcalines, très peu dans les liqueurs faiblement acidulées par l'acide nitrique, davantage dans les liqueurs chlorhydriques, et sa solubilité augmente dans les liqueurs fortement acides. Enfin, il faut éviter de trop chauffer sur filtre le phosphomolybdate de potasse, parce qu'il donne facilement de petites quantités d'oxyde bleu de molybdène et que les filtres imprégnés de liqueur acidulée par l'acide azotique s'altèrent par la chaleur.

On doit encore éviter que l'acide phosphomolybdique employé contienne de l'acide phosphorique en excès, dans lequel le phosphomolybdate de potasse est sensiblement soluble.

M. Raulin prépare de la manière suivante le réactif dont il se sert : il dissout 100 gr. de molybdate d'ammoniaque pur dans 250 cc. d'eau ; il ajoute 6 gr. 5 de phosphate d'ammoniaque neutre cristallisé et pur, dissous dans un peu d'eau distillée ; il ajoute de l'eau régale (HCl et $AzHO^3$ purs par parties égales) ; il se précipite du phosphomolybdate d'ammoniaque ; M. Raulin chauffe, en ajoutant de temps à autre de l'eau régale, jusqu'à dissolution du précipité ; l'ammoniaque est alors détruite : il évapore à feu nu dans une capsule de porcelaine, et il achève d'évaporer à siccité, en opérant au bain-marie à 70-80 degrés et en ajoutant de temps à autre un peu d'HCl. Il ajoute 400 cc. d'eau et 5 cc. d'$AzHO^3$; il chauffe ; il laisse déposer et il décante ; la solution est prête à être utilisée.

Pour préparer la liqueur contenant la potasse à doser, on pèse un échantillon de terre contenant environ 15 milligr. de potasse anhydre ; on la traite à une douce chaleur par 50 cc. d'eau régale ; on évapore à moitié ; on reprend deux fois par 15 cc. d'$AzHO^3$; on évapore à siccité ; on dessèche à 110-120 degrés, pour rendre la silice insoluble, et on lave à l'eau chaude.

(Si l'on a dissous la potasse par l'acide fluorhydrique, on évapore à siccité et l'on calcine ; on précipite les fluorures par l'azotate de chaux après dissolution ; on est alors dans les conditions du cas précédent).

On évapore la liqueur avec de l'oxalate d'ammoniaque ; on calcine ; on reprend à chaud par un liquide alcoolique à 80 p. 100 d'alcool, en ajoutant une quantité d'azotate de chaux équivalente aux sels alcalins ; on filtre et on lave avec le même liquide ; on concentre par évaporation à quelques centimètres cubes dans une petite capsule.

On acidule légèrement avec $AzHO^3$ le liquide obtenu ; on ajoute 4 cc. environ de liqueur phosphomolybdique pour 10 milligrammes de potasse anhydre présumée ; on évapore à siccité à 50 degrés, sans attendre que la matière bleuisse sur les bords ; on filtre et on lave le précipité. On emploie deux petits filtres de 4 centimètres de hauteur, doubles, exactement tarés avec 2 gr. ; on lave le précipité successivement avec de petites portions d'un liquide composé de la manière suivante (dissoudre 20 gr. de nitrate de soude dans 1 litre d'eau ; ajouter 2 cc. d'$AzHO^3$ pur, puis un mélange de 20 cc. de liqueur phosphomolybdique et de 1 cc.2 de solution de nitre à 80 gr. par litre, légèrement chauffé, pour saturer le liquide de phosphomolybdate de potasse ; agiter, décanter et filtrer), dont on emploie 60 cc. en tout, et on jette sur le filtre de droite, appliqué exactement aux parois de l'entonnoir, qu'on recouvre d'une lame de verre ; on fait passer un peu de la même liqueur par le filtre de gauche ; on laisse égoutter ; on sèche à 50 degrés, et on pèse. Le poids, multiplié par $\frac{5.2}{100}$, donne la potasse anhydre.

4° Conférence de l'Association internationale des chimistes de l'Industrie du cuir.

La 4e Conférence de l'Association internationale des chimistes de l'Industrie du cuir a eu lieu à Paris, du 28 juillet au 1er août 1900, dans l'hôtel des Chambres syndicales, où le Syndicat général des cuirs et peaux de France, réprésenté par son président, M. Poullain, accompagné des membres du Bureau et d'un grand nombre de notabilités industrielles, a souhaité la bienvenue aux membres de l'Association et leur a offert le vin d'honneur.

M. le professeur Procter ouvre la séance et prononce un discours dans lequel il examine les principales questions qui doivent être l'objet des travaux de la Conférence.

Il est procédé à l'élection du Bureau pour 1900-1901. Sont

nommés : *Président*, M. Ferdinand Jean (Paris) ; *Vice-présidents*, MM. le Dr Nihoul (Liège), Paessler (Frieberg) ; *Secrétaire général*, G. Parker (Londres) ; *Secrétaire*, Wood (Nottingham) ; *Trésorier*, le Dr Haenlein (Freiberg).

M. F. Jean remercie l'Association pour le très grand honneur qu'elle lui a fait en l'appelant à la présidence ; il propose que M. le professeur Procter soit nommé Président d'honneur, ce qui est voté par acclamation. Sur l'invitation du Président, M. Poullain, président du Syndicat général des cuirs et peaux de France, prend place au bureau.

Sont reçus comme membres ordinaires : MM. Ch. et Et. Bruel, Roberto Lepetit, Dr Turnbull, F. Hamer, Dr Councler, Praffé, Arpin, Léo Vignon, Meunier, Dr Hecker Deyermann, et comme membres extraordinaires : MM. Poullain, Combe, Demanet, André Luc, A. Rey, Coez, Langlois, Huillard, Sanoner, Bilteryst, Rolant, R. Griffith.

M. le Dr Roberto Lepetit est nommé correspondant pour l'Italie.

Sur la proposition du *Dr Willenz*, appuyée par le Dr Nihoul, il est décidé que la 5e Conférence aura lieu à Liège en 1901.

Après lecture du rapport du secrétaire général, il est procédé à l'organisation de l'ordre des séances.

A l'issue de la séance, les membres de l'Association, un grand nombre de notabilités de l'Industrie des cuirs et peaux et les membres de la presse professionnelle se sont rendus au restaurant Marguery, où un lunch leur a été offert par le Journal *la Halle aux cuirs*.

Une visite à l'importante mégisserie Combe et fils, à St-Denis, à laquelle ont pris part 35 invités, a clôturé la première journée de la Conférence.

Séances des 30, 31 juillet et 1er août 1900.

M. le Dr Turnbull (Leeds) donne communication d'une étude sur le dosage du tannin, pour lequel il a employé la méthode volumétrique de M. F. Jean et celle de Lowenthal, en comparaison avec la méthode au filtre à la peau, recommandée par l'Association. Les conclusions de cette étude sont que les méthodes volumétriques donnent des résultats beaucoup plus faibles que ceux fournis par la poudre de peau et qu'il n'existe aucune relation constante entre les résultats des trois méthodes.

M. F. Jean fait observer qu'on ne peut comparer les méthodes volumétriques, qui ne visent que le dosage du tannin, avec les mé-

thodes à la poudre de peau, qui dosent, comme tannin, toutes les matières fixables par la peau.

M. le Dr Koërner (Freiberg) dit que l'iode exerce sur les tannins deux sortes d'action : dans la première phase, il y a absorption, et, dans la seconde phase, substitution. *M. F. Jean* répond que, dans le procédé à l'iode, le terme final correspond à la formation de composés iodo-tanniques et que les phénomènes de substitution exigent la présence d'un excès d'iode.

M. le professeur Procter a étudié comparativement l'emploi de plusieurs sortes de poudre de peau et de la poudre de Freiberg (poudre de peau contenant 10 p. 100 de papier en poudre); il dit que les résultats de ses essais ne sont pas encore assez concluants pour qu'il puisse recommander plus spécialement telle ou telle sorte de poudre de peau pour charger le filtre.

M. le Dr Turnbull a étudié l'influence du temps et de l'humidité sur le pouvoir assimilant de la poudre de peau ; il ressort des chiffres cités par l'auteur que ces facteurs exercent une influence négligeable sur les résultats de l'analyse, si l'humidité de la peau reste dans les limites moyennes.

Il est donné communication d'une note de *M. Searle*, relatant de nombreuses recherches sur les méthodes qui peuvent être employées pour la filtration des solutions astringentes destinées à l'analyse. Cette question présente un grand intérêt, car toutes les matières filtrantes (papier, sable, kaolin, etc.) absorbent des proportions variables du tannin contenu en solution.

Afin d'éviter les divergences pouvant résulter de la filtration, l'Association, après une discussion à laquelle prennent part *MM. Procter, Maschke, Paesler* et *Boeg*, décide qu'on emploiera le papier filtre extra-fort de Scheicher et Schulz de 17 centimètres de diamètre, plissé, n° 602, et qu'on rejettera les 200 premiers centimètres cubes du filtratum.

M. F. Jean dit qu'en raison des difficultés et des causes d'erreurs qu'entraîne la filtration, il serait intéressant de rechercher s'il ne serait pas possible de remplacer la filtration par un simple dépôt, pendant un temps déterminé, de la solution à analyser. Plusieurs membres font observer que certaines solutions restent troubles pendant fort longtemps et ne se clarifient pas par le dépôt. *M. F. Jean* répond qu'une ou deux heures de dépôt suffisent pour séparer l'insoluble, que le trouble qui persiste dans les solutions de certaines matières tannifères est dû, en général, à des traces de matières résineuses, et que, à son avis, les analyses faites sur des solutions clarifiées par simple dépôt fourniraient des résultats plus rapprochés de ceux de la pratique industrielle, où l'on ne

filtre ni les jus ni les solutions d'extraits ; il se propose, du reste, d'étudier la question pour la prochaine Conférence.

Après une discussion à laquelle prennent part MM. *Boeg, Procter, Paessler, Maschke*, il est décidé que la filtration des solutions tanniques continuera à se faire dans les conditions arrêtées à la Conférence de Copenhague ; qu'il n'y a pas lieu d'adopter un dépôt préalable de 12 heures avant filtration, selon la méthode américaine, et que toutes les solutions doivent être, sans exception, soumises à la filtration.

Sur la proposition de MM. *Palmer et Procter*, il est également décidé qu'à l'avenir, on prendra pour base de la prise d'essai, non plus la teneur en matières solubles à raison de 0 gr. 7 p. 100, mais la teneur en matières fixables par la peau, savoir une quantité de matière première contenant de 0 gr. 35 à 0 gr. 45 de matières assimilables pour 100 centimètres cubes de solution.

M. *Léo Vignon* (Lyon) lit une note rappelant qu'il a communiqué à l'Académie des sciences un procédé de dosage du tannin basé sur l'emploi de la soie décreusée, et il prie l'Association de bien vouloir faire expérimenter ce procédé.

M. *F. Jean* dit qu'il a essayé ce procédé et qu'il a reconnu que la soie fixe l'acide gallique, comme elle fixe le tannin, et que le pouvoir absorbant de la soie s'est montré très inférieur à celui de la peau en poudre. M. *Procter* confirme cette observation.

M. *Léo Vignon* dit qu'il a reconnu qu'il était nécessaire de rendre la soie légèrement acide pour activer la fixation du tannin et qu'il mettra à la disposition des membres désireux d'expérimenter son procédé des échantillons de soie préparés pour l'emploi.

M. *le Président* remercie M. Léo Vignon et l'assure que son procédé sera étudié avec soin.

Il est nommé une Commission, formée de MM. *Procter, Boeg, Nihoul, Paessler* et *Jean*, qui est chargée de présenter une proposition au sujet de l'adoption d'une méthode officielle pour la détermination des matières assimilables par la peau dans les matières tannifères.

M. *le professeur Procter*, chargé de présenter les propositions de la Commission, expose que trois méthodes sont à prendre en considération : la méthode du filtre à la poudre de peau, telle qu'elle a été arrêtée aux Conférences précédentes ; la méthode par agitation avec la poudre de peau, qui a pour type le procédé Palmer, et enfin, la méthode américaine, décrite dans le *Bulletin 46 du Department of agriculture, Division of chemistry*.

La méthode Palmer ne nécessite pas d'appareils particuliers ;

elle n'emploie que peu de peau, ce qui est un grand avantage, et elle est d'une pratique facile ; mais cette méthode a encore besoin d'être expérimentée contradictoirement, pour qu'on puisse la recommander en toute assurance. La méthode américaine nécessite un agitateur mécanique, dont tous les laboratoires ne disposent pas ; elle a aussi l'inconvénient d'entraîner un plus grand nombre de déterminations et des dosages d'humidité dans la poudre de peau ; elle est donc beaucoup plus compliquée que les méthodes par le filtre peau et la méthode par agitation (méthode Palmer). La Commission propose donc de maintenir, jusqu'à nouvel ordre, comme méthode officielle, la méthode au filtre peau (Procter), adoptée par les Conférences précédentes, sous le bénéfice des modifications concernant la filtration et la prise d'essai.

Cette proposition est adoptée par la Conférence.

M. F. Jean fait une communication sur l'analyse du jaune d'œuf du commerce. Après avoir établi la composition des jaunes de poules et de canes purs, il montre comment, en appliquant les données afférentes à chaque sorte de jaunes, on peut arriver, par l'analyse chimique, à déterminer la teneur du jaune d'œuf pur, en eau et sels ajoutés, et à reconnaître si un produit commercial est constitué de jaunes de poules ou de jaunes de canes.

M. F. Jean lit ensuite un mémoire sur les microorganismes et les antiseptiques en tannerie, dans lequel il étudie les microorganismes utiles et nuisibles dans les eaux de reverdissage, les pelains, l'échauffe, les confits, les jus, etc. Au cours de cette étude, *M. F. Jean* a été amené à étudier les eaux putrides arséniquées et les causes d'altération de certains cuirs en croûtes ; il rapporte une série d'expériences faites en vue d'empêcher les moisissures sur les jus en tannerie et sur les cuirs secs. Il conclut de son travail que, dans le tannage ordinaire, les phénomènes de fermentation jouent un rôle très important et indispensable.

La communication de *MM. Bruel* sur l'emploi du bisulfite de sodium, comme antiseptique des peaux en travail de rivière, est, sur leur demande, renvoyée à la prochaine Conférence.

Il est donné communication d'un travail de *M. John Youl*, sur l'action des fleurs qui se développent sur les extraits sous des influences diverses. L'auteur prouve, par de nombreuses analyses, que le titre en tannin des extraits s'abaisse sous l'action du temps, de la chaleur et de la lumière ; ces actions destructives du tannin sont surtout très manifestes pour l'extrait de valonée, et la conclusion pratique de l'intéressant travail de M. J. Youl est qu'il est préférable d'employer la valonée sous forme de poudre, en

cuves ou en fosses, plutôt que d'avoir recours à des extraits très altérables de leur nature.

M. F. Jean donne les résultats de recherches concernant l'action de la peau en tripe sur une solution de sulfate de chrôme basique, qui montrent que, dans la solution, les rapports entre l'acide sulfurique et l'oxyde de chrôme varient très notablement aux différentes phases de la macération et que le sulfate de chrôme absorbé par la peau n'a plus la composition de celui contenu dans la liqueur primitive, ce qui ne paraît pas se produire avec les solutions de sulfate acide de chrôme, car MM. Dalimier et Krutwiz ont reconnu que la peau absorbe ce sel sans décomposition.

M. Nihoul fait observer que les conditions d'expérimentation ne sont pas les mêmes. puisque MM. Dalimier et Krutwiz ont employé une solution de sulfate de chrome normal, c'est-à-dire acide, tandis que M. Jean a opéré avec du sulfate de chrome basique.

M. Procter dit que la peau a deux affinités, l'une acide, l'autre alcaline, et qu'il a reconnu, de son côté, l'action de la peau sur la composition des solutions de chrôme.

Cette question donne lieu à une discussion à laquelle prennent part *MM. Nihoul*, *Procter*, *Körner* et *Jettmar*.

M. F. Jean cite des analyses de mégis au chrôme, qui montrent que la peau n'absorbe pas également les mêmes quantités d'oxyde de chrôme, de nourriture et d'huile dans toutes ses parties et que cela est surtout manifeste lorsqu'on compare la composition des bords de la peau avec celle du milieu; il est donc nécessaire d'effectuer l'analyse du mégis au chrôme sur un échantillon moyen provenant des diverses parties de la peau.

M. le professeur Procter appelle l'attention de la Conférence sur la question de l'adoption d'un aréomètre type pour déterminer le degré des extraits et des jus ; il propose d'adopter la densité par rapport à l'eau, au lieu des aréomètres arbitraires tels que celui de Baumé et d'adopter une table de concordance entre les degrés densimétriques et l'aréomètre Baumé.

M. le Président dit qu'en France, MM. Berthelot, Couillet et d'Alméida ont été chargés de reconstituer l'aréomètre Baumé et d'établir une table de concordance pour les densités. Les résultats auxquels ces savants sont arrivés présentent, avec les degrés de l'aréomètre Baumé adopté depuis longtemps par les constructeurs, de si grandes différences qu'il en est résulté de nombreuses difficultés entre commerçants ; aussi le Syndicat des suifs vient de décider qu'à l'avenir les glycérines ne seront plus vendues au degré Baumé, mais à la densité.

La Conférence décide d'adopter les données densimétriques et charge M. le professeur Paessler de rechercher une table de concordance entre les degrés Baumé et les densités.

MM. Huillard et Roberto Lepetit demandent que la Conférence fixe les écarts que peuvent donner les méthodes à la poudre de peau, afin d'éviter les contestations entre vendeurs et acheteurs.

M. le Président fait observer que le chimiste marque sur son bulletin les résultats analytiques qu'il a obtenus, et que c'est aux marchands d'extraits, qui ont l'occasion de faire faire des analyses contradictoires dans différents laboratoires, à tenir compte de ces écarts dans leurs marchés, comme cela se pratique, du reste, pour beaucoup de matières commerciales.

M. le professeur Procter donne communication d'une note sur la détermination des acides minéraux libres dans les cuirs, d'après la méthode d'Eitner. En raison de l'importance de cette question, la discussion en est ajournée à la prochaine Conférence.

M. Nihoul insiste pour que la méthode de dosage par l'iode, indiquée à la Conférence de Copenhague, pour le dosage du tannin et de l'acide gallique, soit expérimentée dans les divers laboratoires, par les soins de M. le secrétaire général, qui enverrait les mêmes échantillons pour les essais. Cette motion est adoptée.

M. le Président donne connaissance des décisions du Comité du prix Seymour Jones, qui attribuent trois prix de 250 fr. à MM. Paessler et Körner, de l'Ecole de Freiberg, et à M. Boeg (Copenhague) pour l'ensemble de leurs travaux.

Les questions portées à l'ordre du jour de la Conférence étant épuisées, *M. le Président* donne rendez-vous aux membres de l'Association en 1901 à Liège et déclare la Conférence terminée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Acide sulfurique sélénifère. — MM. SCHLAGDENHAUFFEN et PAGEL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mars 1900). — MM. Schlagdenhauffen et Pagel ont eu l'occasion d'examiner un certain nombre d'échantillons d'acide sulfurique vendus comme purs, et ils en ont rencontré un très petit nombre ne contenant pas de sélénium ; pour la plupart de ces échantillons, les opérations au moyen desquelles l'acide est débarrassé de l'arsenic avaient été insuffisantes pour les priver en même temps du sélénium.

MM. Schlagdenhauffen et Pagel proposent, pour rechercher le sélénium dans l'acide sulfurique, d'utiliser la propriété que pos-

sède l'acide sélénieux, additionné d'acide sulfurique concentré, de colorer la codéine en vert, puis en bleu.

Pour faire l'essai, on verse 5 à 6 gouttes de SO^4H^2 sur un fragment de codéine ; il se produit, au bout de quelques minutes, une coloration verte à froid ou vert bleu à la température du bain-marie, lorsque l'acide sulfurique contient du sélénium ; s'il est pur, il ne donne pas lieu à la même réaction.

Dosage du chlore dans le suc gastrique. — M. G. MEILLÈRE (*Bull. Soc. chim.* de mai 1900, p. 104). — Le dosage du chlore dans le suc gastrique comprend les opérations suivantes :

1° Filtration du liquide et examen du dépôt ;

2° Dosage de l'acidité sur 10 ou 20 cc., en présence de la phtaléine du phénol et exprimée en HCl ;

3° Dosage du chlore total sur 10 cc., saturés par le carbonate de chaux, additionnés de 0 gr. 2 à 0 gr. 5 de nitrate de chaux, évaporés à sec et légèrement calcinés. Le résidu est repris par l'eau acidulée au moyen de l'acide acétique et additionné d'une pincée de carbonate de chaux et d'une goutte de chromate de potasse, puis titré avec une liqueur de nitrate d'argent. On peut également effectuer un dosage pondéral du chlorure d'argent formé.

4° Détermination du chlore du résidu sec, pratiquée sur l'extrait dans le vide, qu'on incinère comme pour le dosage ci-dessus.

5° Dosage du chlore des cendres : 10 cc. de suc gastrique sont évaporés et torréfiés légèrement, puis additionnés de nitrate de chaux et chauffés jusqu'à disparition du charbon. Le chlore est ensuite dosé comme précédemment.

Les résultats de ces dosages sont calculés en HCl, et les chiffres obtenus dans ces conditions expérimentales permettent de donner des analyses comparables.

Les deux derniers dosages sont empiriques quant à leur interprétation. G. S.

Compte rendu des travaux du IVe Congrès international de chimie appliquée. — Voici le résumé des travaux du IVe Congrès international de chimie appliquée, extrait du rapport de M. Dupont, secrétaire général.

SECTION I. — CHIMIE ANALYTIQUE. — APPAREILS DE PRÉCISION.

C'est autour de cette section, dont le programme est très vaste, que gravite une grande partie de l'intérêt du Congrès. Elle embrasse, d'une façon générale, toute la chimie analytique et tous les appareils de mesure dont se sert le chimiste au laboratoire. Plus spécialement, elle s'occupe cependant de l'analyse des matières soumises à l'impôt et aux droits de douanes ; mais quelles sont les matières qui, aujourd'hui, d'une façon ou

d'une autre, ne sont pas tributaires des impôts variés que les nécessités budgétaires imposent au gouvernement ?

Il y a un intérêt de premier ordre à ce que les méthodes employées pour l'analyse de ces matières soient autant que possible à l'abri des erreurs et soient surtout identiques dans les différents pays qui opèrent entre eux des transactions commerciales. C'est par des sommes énormes que se chiffrent chaque année les avantages ou les préjudices causés, soit à l'Etat ou aux particuliers, soit aux acheteurs, par des analyses dont la discordance provient, la plupart du temps, des différences de méthodes employées, de poids atomiques différents pris pour base des calculs, de non-concordance de graduation et de jaugeage des instruments dont on s'est servi.

C'est ainsi que, suivant qu'on adoptera le poids normal de 16 gr. 19 ou celui de 16 gr. 29 pour la détermination du titre des sucres commerciaux, on aura, sur le résultat, une différence de plus de *un demi pour cent*, ce qui est considérable et représente, au point de vue fiscal, pour la production annuelle de la France, une différence de près de 1.000.000 de francs.

Les inconvénients sont de même nature, si les instruments sont jaugés et gradués d'après des principes différents. Les poids atomiques de certains métaux, qui font l'objet de transactions commerciales importantes, ne sont pas fixés d'une façon certaine, et les uns adoptent un chiffre, les autres un autre. Suivant qu'on prendra celui-ci ou celui-là, pour le calcul des analyses, on lésera ou on favorisera l'une des parties. C'est ainsi que l'on citait un chargement de minerais de chrome qui donnait lieu à une différence de prix de plusieurs milliers de francs, suivant que l'on adoptait, pour le poids atomique, l'un des deux chiffres sur lesquels on dispute.

Pénétrée de l'importance de cette question, la section I lui a consacré sa première séance. Elle a décidé, après les rapports et observations présentés par M. Hanriot, Clarcke, Fabre, Lunge, Engel, Christomanos, Buisson. Lacombe, Sidersky, d'émettre les résolutions suivantes :

1re *Résolution.* — Le Congrès, espérant que l'adoption du poids atomique de l'oxygène (= 16) comme base conduira à une plus grande fixité et à une simplification dans le calcul des poids atomiques, s'associe aux travaux de la Commission internationale des poids atomiques.

2e *Résolution.* — On demande la création d'une Commission internationale ayant pour mission d'indiquer aux chimistes les méthodes qui doivent être adoptées et les coefficients qu'ils doivent employer dans les différents calculs qu'ils ont à faire pour les analyses commerciales.

La section a désigné, pour faire partie de cette Commission : MM. Lunge, von Grueber, Clarcke.

Le Congrès voudra bien désigner les autres membres.

3o Le vœu suivant, proposé par M. Vivier, a été pris en considération :

Il sera nommé, par la Commission internationale du Congrès, un Comité international chargé d'établir une table des constantes physiques et chimiques, dont l'usage sera obligatoire pour tous les chimistes officiels des Etats adhérents et pour tous les chimistes libres, dans les cas où ils seront appelés comme experts devant une juridiction quelconque.

Ce Comité serait chargé d'établir une table provisoire officieuse de ces constantes et de préparer la table officielle.

4o L'assemblée décide à l'unanimité la nomination d'un Comité, dont feraient partie MM. Lunge, Engel, Jules Wolff et Mestre, et qui serait

chargé d'indiquer aux chimistes : 1° les indicateurs qu'ils doivent choisir de préférence dans les divers essais de l'analyse volumétrique; 2° le mode d'emploi de ces indicateurs.

Ce Comité aurait surtout à s'occuper des indicateurs employés pour l'acidimétrie et l'alcalimétrie.

5° La Commission nommée par le Congrès de Vienne en 1898, pour présenter les meilleures méthodes d'analyse des engrais et des fourrages, composée de MM. le Dr Daffert, de Vienne ; Dr von Grueber, de Vienenburg ; Dr Marker, de Halle ; professeur Menozzi, de Milan ; Dr Schneidewind, de Halle ; Sidersky, de Paris ; Dr Wiley, de Washington, a indiqué, dans un mémoire présenté, les méthodes qu'elle croit devoir recommander. Mais, ses travaux n'étant pas terminés, elle demande au Congrès la prorogation de ses pouvoirs, avec adjonction de MM. Pellet, Lasne, Vivier et Lacombe, pour la France ; Preicht et Fijens, de Stassfurth, pour l'Allemagne, et mission de se mettre en rapport avec la Commission nommée par le Congrès des stations agronomiques françaises qui poursuivent le même but.

6° Après un rapport de M. Lacombe, la section I demande au Congrès de nommer une Commission chargée d'étudier la meilleure méthode à employer pour le dosage de la potasse dans les salins. Cette question a une importance commerciale considérable, car les différents analystes qui s'occupent de ces dosages fournissent actuellement des résultats si discordants qu'il est impossible de prolonger plus longtemps cette situation anormale.

7° La 1re section, à la suite d'un rapport de M. Amard (Lausanne), émet le vœu que les gouvernements, et notamment le gouvernement français, réglementent l'emploi de l'acide sulfureux dans le vin, mesure déjà prise dans un certain nombre d'Etats.

Tels sont les vœux et résolutions d'ordre général adoptés par la section I ; mais là ne s'est pas borné son travail. Elle a entendu de nombreuses et intéressantes communications de MM. Cazeneuve, Sörensen, Lasne, Oddo-Joseph, Gouthmann, Demichel, Amagat, Ferdinand Jean, Jules Jean, Duchemin, Sidersky, Christomanos, Martin Perls, Lunge, von Grueber, Dr Krause, Rocques, Mestre, Meillère, comte Arnaud de Gramont, Engel.

Les comptes rendus in extenso les feront connaître.

Section II. — Industrie chimique des produits inorganiques.

Un grand nombre de questions ont été traitées dans cette section et ont donné lieu à des communications du plus haut intérêt.

La détermination des températures élevées, la construction et la marche des fours en céramique et en verrerie, ont été traitées par MM. Boudouard, Lunge, Gianoli, Granger, Gobbe, Emilio Damour, et l'on a pu constater que les fours construits pendant ces dernières années, d'après les principes posés par M. Damour dans sa remarquable étude présentée au Congrès de 1896, avaient tous fonctionnés d'une façon irréprochable.

Les progrès récents, réalisés dans la grande industrie de l'acide sulfurique, ont été mis en lumière par MM. Pierron et Masenclever.

M. Guillet, dans un travail considérable et minutieux, a fait connaître l'état actuel de la fabrication des produits inorganiques en France. Il

donne une statistique complète des usines et des quantités fabriquées des divers produits.

Les comptes rendus in extenso feront connaître ces travaux, de même que ceux de MM. Bloche sur l'état actuel de l'industrie du bioxyde de baryum et de l'eau oxygénée et autres.

(*A suivre.*)

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Phosphomètre ; appareil pour le dosage clinique de l'acide phosphorique. — M. A. JOLLES (*Giornale di farmacia de Trieste,* 1900, p. 65). — On opère par comparaison, colorimétriquement, avec des solutions faibles de pyrophosphate de soude traitées par le molybdate de potasse à la température de 80 degrés. Pour doser l'acide phosphorique dans le sang, on chauffe, dans un creuset de platine, 1/10 de cc. de sang avec 1 cc. de solution à 10 p. 100 d'un mélange de 3 parties de carbonate de soude et de 1 partie d'azotate de potasse ; on évapore à sec ; on fond ; on reprend par 1 cc. d'AzO^3H. Le mélange est maintenu au bain-marie pendant dix minutes, puis étendu d'eau dans un tube gradué *ad hoc* et examiné dans l'appareil. A. D.

Recherche de l'acétanilide, de la phénacétine et de l'exalgine dans l'antipyrine. — MM. RAIKOW et SCHTARBANOW (*Pharmaceutische Zeit.*) — On met dans un tube à essai assez large 2 à 4 cc. de solution aqueuse concentrée de potasse caustique ; on ajoute quelques décigrammes de l'antipyrine à essayer ; on bouche le tube avec un bouchon de liège que traverse un tube recourbé, dont l'extrémité libre s'engage dans un autre bouchon qui ferme un autre tube à essai contenant une solution d'hypochlorite de chaux ; on chauffe ; dès que distillent les premières gouttes, on cesse de chauffer, et on regarde si ces gouttes produisent, à la surface de l'hypochlorite, la coloration violette qui caractérise l'aniline ; si cette coloration ne se produit pas, on chauffe de nouveau ; de nouvelles gouttes distillent ; si l'antipyrine essayée contenait de l'antifébrine (acétanilide), ces gouttes doivent produire la coloration violette. Si l'antipyrine contenait de la phénacétine, sans antifébrine, les premières gouttes ne produisent rien, mais les gouttes suivantes donnent un trouble rouge brique, et il se forme, à la surface du liquide, un corps rouge amorphe, qui devient bientôt jaune clair.

Dosage de la cellulose. — M. C. BECK (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs. u. Genussmittel,* 1900, p. 159). — Parmi les

nombreuses méthodes proposées, il n'y en a que trois qui ont retenu l'attention de l'auteur.

1° La méthode proposée par Lebbin (*Arch. f. Hyg.* 28, p. 212).

2° La méthode proposée par König (même publication, 1, p. 3).

3° La méthode de Henneberg et Stohmann.

L'auteur fait une étude comparée de ces méthodes.

Lebbin emploie l'eau oxygénée ammoniacale, qui a la propriété de détruire l'amidon et la majeure partie des autres composés organiques.

König se sert d'un mélange constitué par 1 litre de glycérine de densité 1.23 et 20 de SO^4H^2 concentré. Henneberg traite la matière, à l'ébullition et, successivement, par SO^4H^2 à 1.25 p. 100 et par la potasse de même concentration. L'auteur ne reconnaît aucune valeur scientifique ni pratique à la méthode de Lebbin. Le procédé de König peut trouver une application dans l'analyse des fourrages. Le procédé de Henneberg peut s'appliquer à tous les produits de mouture, attendu qu'il remplit toutes les qualités requises pour une détermination rationnelle de cellulose.

J. W.

Toxicité des laits boriqués et formolés.— M. ANNET (*The Lancet*, 1899). — Les essais faits par M. Annet ont porté sur de jeunes chats, nourris exclusivement avec du lait boriqué ou formolé.

Avec le lait boriqué à 0.50 ou 1 p. 1000, tous les chats mis en expérience succombèrent au bout de trois à quatre semaines ; chez les animaux soumis au régime du lait boriqué, l'appétit diminua dès les premiers jours, et cette inappétence se traduisit par une diminution de poids progressive ; en même temps apparurent de la diarrhée, de la faiblesse et de l'amaigrissement.

Avec le lait formolé à 1 p. 50,000, la mort survint au bout de la cinquième semaine chez trois jeunes chats sur cinq mis en expérience. Les chats les moins âgés se sont montrés plus sensibles à l'action des laits formolés.

BIBLIOGRAPHIE

La tonométrie, par F.-M. RAOULT,, membre correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des sciences de Grenoble. 1 vol. de la collection Scientia (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix : 2 fr. — La tonométrie est l'étude des tensions de vapeur des solutions. De même que la cryoscopie, elle a pour objet l'étude des dissolutions.

Les chimistes ne sauraient avoir de meilleur guide, pour faire connaissance avec cette nouvelle partie de la science, que M. Raoult, qui a été un de ses principaux créateurs.

Primeiros elementos de chimica analytica, par Ferreira da Silva, professeur de chimie organique et analytique à l'Académie polytechnique de Porto. — 1 vol. de 150 pages avec 69 figures. — Dans le numéro de juillet dernier, nous avons rendu compte de la première partie de cet ouvrage, ayant trait à l'analyse qualitative. L'auteur nous en donne maintenant la seconde partie, relative à l'analyse quantitative. Nous retrouvons, dans cette seconde partie, toutes les qualités de concision et de clarté que nous avions signalées dans la première.

Après avoir, dans l'introduction, donné des notions sur l'emploi de la balance, l'auteur décrit les principales méthodes analytiques en les classant en méthodes pondérales, volumétriques, colorimétriques, polarimétriques, densimétriques, électrolytiques et gazométriques. Il décrit ensuite l'analyse organique élémentaire et celle des gaz.

La seconde partie est relative à des applications diverses : analyse des eaux au point de vue hygiénique, analyse du lait, du vin, du vinaigre, des graisses, des urines et des eaux au point de vue industriel.

De même que pour l'analyse qualitative, le volume actuel de M. Ferreira da Silva sera pour les élèves un excellent guide de laboratoire.

Bulletin de la Station agronomique de Gembloux (Belgique). — Le Bulletin de juin 1900 contient le rapport sur les travaux de 1899.

La station agronomique a eu notamment à analyser des urines de vaches, dans lesquelles il s'agissait de rechercher les produits antithermiques qu'on administre frauduleusement aux bestiaux pour empêcher l'élévation de température résultant, chez les animaux tuberculeux, de l'épreuve obligatoire à la tuberculine. M. Pétermann a rédigé une instruction pour la recherche de ces subtances dans l'urine.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux d'annoncer que deux des membres du Syndicat des chimistes, MM. Chenal, de la maison Chenal, Douilhet et Cie, de Paris, et Dupont, secrétaire général du Congrès de chimie appliquée de Paris, ont été nommés *Chevaliers de la Légion d'honneur*. Nous leur adressons nos bien sincères félicitations.

Nous félicitons non moins vivement notre collaborateur M. Garola, directeur de la Station agronomique de Chartres, qui a été l'objet de la même distinction.

Mort de Kjeldahl. — Nous avons la douleur d'annoncer à nos lecteurs le décès de notre collaborateur Kjeldahl, qui s'est noyé en voulant sauver un jeune homme en danger de mort. Nous adressons l'expression de nos plus vifs regrets à la mémoire de ce savant, dont le nom est connu de tous les chimistes, grâce à la méthode simple et rapide de dosage de l'azote qu'il a imaginée et qui est pratiquée dans tous les pays.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 14 mars au 24 avril 1900 (1).

298.721. — 29 mars 1900. — **Künstner.** — Procédé de fabrication de cristaux de soude.

298.767. — 3 avril 1900. — **Palas, Cotta et Gouin.** — Procédé de fabrication du sulfate de cuivre et autres sulfates métalliques.

298.777. — 31 mars 1900. — **Jolicard.** — Four méthodique continu, dit convertisseur, pour la transformation du sel marin en sel de soude et acide chlorhydrique.

299.051. — 9 avril 1900. — **Claude.** — Perfectionnements apportés aux procédés d'extraction de l'oxygène de l'air par voie de liquéfaction.

299.199. — 12 avril 1900. — **Gothan.** — Procédé pour la fabrication d'un produit pour laver, facilement soluble.

299.239. — 9 avril 1900. — **Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.** — Production des peroxydes d'antimoine.

299.280. — 13 avril 1900. — **Société Poulenc frères et M. Meslans.** — Appareil pour la production du fluor.

299.372. — 15 mars 1900. — **Sieurs Petit.** — Préparation du salicylate de méthyle à l'état naissant.

299.454. — 24 avril 1900. — **Besson.** — Procédé de préparation et de rectification continues du chloral.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Cours de l'Institut Pasteur. — Les demandes de renseignements au sujet du cours et des manipulations d'analyse biologique et de produits alimentaires, qui commenceront en novembre à l'*Institut Pasteur*, doivent être adressées, *25, rue Dutot*, à M. *Trillat*, chargé de l'organisation de ce cours.

Erratum. — Dans le numéro du 15 août 1900, page 304, le commencement du 3e paragraphe doit être rétabli comme suit : « L'oxyde de « fer précipité, qui contient aussi une certaine quantité de nickel, est « lavé et dissous dans HCl... »

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des nitrites, soit seuls, soit en présence des nitrates.

Par M. H. Pellet.

Depuis quelques années, on a publié, pour la recherche des nitrites, un certain nombre de procédés dont quelques-uns peuvent être appliqués au dosage de ces sels.

En 1879, nous avons décrit, de notre côté, un procédé qui a paru dans le *Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France* et dans un ouvrage que nous avons publié, en 1880, sous le titre : *Sur les jus et les pulpes de sucrerie.*

Notre méthode est peu connue, et, comme elle a été récemment éprouvée et reconnue très exacte par M. le Professeur L. de Koninck, nous croyons bien faire en la mettant de nouveau au jour.

Ce procédé a été étudié surtout en vue de la recherche et du dosage des nitrites en présence des nitrates dans les produits de la sucrerie, mais il est applicable à toute autre substance. Nous donnons ci-après :

1° La description de notre méthode, telle qu'elle a paru en 1879 ;

2° La note de M. L. de Koninck, parue en janvier 1900, concernant l'étude de divers procédés relatifs au dosage des nitrites et à la séparation des nitrites et des nitrates.

I. Dosage des nitrates et des nitrites dans les mélasses de sucrerie, etc.

Ce travail se divise en quatre parties, qui sont les suivantes :

1° Préparation du nitrite de potasse pur ;

2° Dosage du nitrite de potasse pur ;

3° Dosage des nitrites et des nitrates ;

4° Recherche des nitrites dans diverses mélasses.

1° Préparation du nitrite de potasse pur. — Le nitrite de potasse du commerce contient toujours une certaine quantité de nitrate de potasse ; pour nous assurer de l'exactitude de la méthode, nous avons dû préparer du nitrite de potasse pur ; pour cela, nous avons suivi la méthode donnée par Berzélius, qui con-

siste à préparer du nitrite d'argent et à décomposer ce sel par le chlorure de potassium en quantité équivalente.

Préparation du nitrite d'argent pur. — On commence par chauffer du nitrate de potasse pur pendant un certain temps et à la température du rouge ; il se produit une décomposition, et le nitrate passe plus ou moins complètement à l'état de nitrite ; on laisse refroidir et l'on traite par l'eau ; on évapore et l'on concentre les eaux-mères, qui renferment presque entièrement du nitrite de potasse, le nitrate, moins soluble, cristallisant d'abord ; on décante et l'on étend d'eau distillée ; d'autre part, on verse du nitrate d'argent en solution dans le nitrite ; il se précipite un nitrite d'argent jaunâtre, et l'on verse assez de nitrate d'argent pour que tout le nitrite de potasse soit utilisé.

On peut opérer inversement et verser le nitrite alcalin dans le nitrate d'argent, jusqu'à ce que tout l'argent soit précipité ; on recueille sur un filtre et on lave à l'eau distillée froide. Les eaux de lavage contiennent une petite quantité de nitrite d'argent soluble ; le filtre est traité ensuite dans une capsule par l'eau bouillante ; on filtre et on laisse cristalliser ; il se précipite des cristaux aiguillés de nitrite d'argent, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée froide ; on met le nitrite d'argent entre des feuilles de papier à filtre et on le laisse sécher à l'air libre. On peut évaporer les eaux de lavage et recueillir encore du nitrite d'argent.

Préparation du nitrite de potasse pur. — Le nitrite d'argent sec est pesé ; on en prend, par exemple, 1 gr. 54, qu'on place dans un mortier ; on y ajoute 0 gr. 746 de chlorure de potassium pur et desséché ; on mouille le tout avec quelques cc. d'eau distillée et l'on triture jusqu'à ce que tout le nitrite d'argent soit décomposé ; il se forme ainsi 0 gr. 851 de nitrite de potasse ; on fait un volume total de 85 cc. 1, dont 10 cc. représentent 0 gr. 1 de nitrite de potasse, correspondant à 0 gr. 118 de nitrate de potasse.

2° Dosage du nitrite de potasse pur. — Ayant une solution titrée de nitrite de potasse, nous avons essayé le dosage dans les mêmes conditions que pour le nitrate de potasse, et les résultats nous ont conduit à admettre que le nitrite de potasse donne autant de bioxyde d'azote que la quantité correspondante de nitrate de potasse ; c'est-à-dire que 0 gr. 1 de nitrite de potasse fournit autant de bioxyde d'azote que 0 gr. 118 de nitrate de potasse (1).

Cette opération peut se faire dans les mêmes conditions que

(1) Ou coefficients { nitrate de potasse × 0,842 = nitrite de potasse; nitrite de potasse × 1,181 = nitrate de potasse.

pour le dosage des nitrates, en présence de HCl. Mais le point important que nous avons reconnu, c'est que l'acide acétique, substitué à HCl, donne des résultats identiques sur les nitrites, mais très différents sur les nitrates.

Ainsi, dans le ballon où se fait la réaction du sel de protoxyde de fer, si l'on ajoute 5 ou 10 cc. d'acide acétique et qu'on introduise les nitrites, le bioxyde d'azote se dégage comme s'il s'agissait de nitrate et de HCl. Au contraire, si l'on fait réagir l'acide acétique sur les nitrates, il n'y a aucune action.

Comme notre méthode était destinée à la recherche et au dosage des nitrites, en présence des nitrates, dans les produits de la sucrerie, et notamment dans les mélasses, notre mémoire contenait la marche à suivre pour effectuer cette analyse.

Nous croyons qu'il est également intéressant de reproduire cette 3e partie, ainsi que la 4e, dans laquelle sont consignés les résultats obtenus.

3° Dosage total et séparation des nitrites et des nitrates. — D'après ce qui précède, il est facile de donner la marche à suivre pour le dosage des nitrites et des nitrates dans les mélasses.

On commence par peser 20 gr. de mélasse, qu'on dissout dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume total de 50 cc. ; on prend 25 cc. de solution de sulfate de fer ammoniacal (5 gr.), 25 cc. d'eau et 5 cc. d'HCl pur ; on continue l'opération comme à l'ordinaire. Dans ces conditions, on a le bioxyde d'azote total provenant des nitrates et des nitrites (1).

Pour obtenir le bioxyde d'azote provenant des nitrites seuls ou des nitrates, on peut faire une des deux opérations suivantes : ou bien remplacer HCl par l'acide acétique pur, et alors les nitrites seuls fournissant du bioxyde d'azote ; ou bien peser la mélasse, y ajouter 5 cc. d'acide acétique, un peu d'eau et faire bouillir pendant plusieurs minutes. Les nitrites sont entièrement décomposés, tandis que les nitrates ne sont nullement atteints. On dose, dans ce liquide, les nitrates restant. La différence indique les nitrites.

Enfin, on peut encore opérer d'une manière plus simple : on met, dans le ballon servant au dosage des nitrates, le sulfate de fer ammoniacal, l'eau et l'acide acétique ; puis, on introduit la mélasse, lorsque l'air est expulsé, soit par un courant d'acide carbonique, soit par l'ébullition. On obtient ainsi le bioxyde d'azote des nitrites seulement. Puis, lorsque le dégagement a cessé,

(1) Pour les nitrates, on a la formule : $6FeCl + AzO^5 = AzO^2 + 3Fe^2Cl^3$.
Pour les nitrites : $2FeCl + 2KCl + AzO^3KO = Fe^2Cl^3 + KCl + 2KOAzO^2$.

on mesure le volume et l'on continue l'opération en faisant arriver par le tube effilé de l'HCl pur, qui réagit sur les nitrates.

4° DOSAGE DES NITRATES DANS DIVERSES MÉLASSES. — Après avoir reconnu exact le principe de la méthode que nous venons de donner et l'avoir essayée sur les mélanges de nitrite et de nitrate de potasse, nous avons procédé à l'analyse de diverses mélasses.

Nous avons obtenu les résultats suivants, en opérant sur 20 gr. de chaque mélasse.

Provenance des mélasses.	Centimètres cubes de bioxyde d'azote correspondant aux nitrites à 0 degré et à 0 mètre 760.	Centimètres cubes de bioxyde d'azote correspondant aux nitrates à 0 degré et 0 mètre 760.	Nitrite de potasse p. 100 gr. de mélasse (calculé).	Nitrate de potasse p. 100 gr. de mélasse (calculé).
Seine-et-Marne...	14cc,7	40,4	0,283	0,918
Oise............	Traces	37,6	Traces	0,845
Seine-Inférieure..	Nul	16,3	»	0,371
Aisne	Traces	75,07	Traces	1,705
Nord	6,25	46,3	0,120	1,055
Belgique........	Nul	32,3	Nul	0,734

On voit que la dose de nitrate de potasse peut être élevée ou faible, sans que, pour cela, il y ait de nitrite.

Les chiffres consignés dans le tableau ci-dessus ont toujours été l'expression moyenne de deux et quelquefois de trois résultats.

Quant à savoir d'où proviennent ces nitrites, il y a là toute une question à étudier, qui ne pourra être terminée qu'après cette campagne. Nous aurons à voir si, dans la racine même ou dans le jus, il n'existe pas des nitrites, ou si réellement ces nitrites proviennent de la fabrication et de la réduction des nitrates par les principes sucrés et organiques.

Observations : Ces analyses, faites en 1879, à la suite d'une question posée au concours par la *Société industrielle du Nord de la France*, ne sont données qu'à titre de renseignements.

Il est évident qu'aujourd'hui les résultats seraient notablement différents, par suite de la qualité tout à fait différente de la betterave, qui était alors d'une richesse saccharine bien inférieure à celle qu'elle possède aujourd'hui.

Les divers traitements qu'on fait subir aux jus et aux sirops peuvent avoir aussi une influence sur la proportion de nitrite renfermée dans une mélasse. La vitesse du travail peut également exercer une influence sensible.

Par suite de certaines circonstances, nous avons été amené à faire connaitre notre procédé au savant professeur L. de Konnick, qui a bien voulu l'examiner et en reconnaître l'exactitude. Nous sommes heureux de lui adresser tous nos remerciements pour la note qu'il a fait insérer dans le *Bulletin scientifique de la section liégeoise de l'Association belge des chimistes* (janvier 1900). Nous croyons devoir reproduire cette note *in extenso* (1).

Dosages des nitrites. — Séparation des nitrites et des nitrates.

Par L. L. de Koninck.

M. H. Pellet a récemment attiré mon attention sur un procédé de dosage des nitrites, applicable en présence des nitrates, et, par conséquent, à leur séparation d'avec ces derniers, procédé qu'il a publié en 1880 dans un ouvrage intitulé : *Sur les jus et les pulpes de diffusion*, et qui a passé inaperçu, faute d'avoir paru dans une publication périodique.

Le procédé de M. Pellet consiste à faire agir le sel de Mohr, en présence d'acide acétique, sur le nitrite, dans un appareil semblable à celui qui sert au dosage des nitrates par le procédé Schloesing et à recueillir et mesurer l'oxyde nitrique dégagé. Les nitrates qui peuvent accompagner les nitrites ne sont pas altérés, et l'on n'obtient que l'oxyde nitrique correspondant à ces derniers. Si l'on ajoute ensuite HCl en proportion suffisante, on obtient, à son tour, l'oxyde nitrique correspondant aux nitrates.

Un procédé analogue par son principe a été proposé en 1887 par Greitherr ; il diffère de celui de M. Pellet par l'emploi du chlorure ferreux, sans addition d'acide, en remplacement du sel de Mohr. L'auteur dose le gaz par pesée, en l'absorbant dans des tubes tarés, au moyen d'acide chromique, ce qui n'est pas un perfectionnement.

Ces procédés, je l'avoue, m'inspiraient, au premier abord, une confiance médiocre ; on est habitué à considérer les nitrates comme des oxydants énergiques ; on est tenté, *a priori*, de douter

(1) Notre procédé avait été étudié par une Commission spéciale nommée par la Société industrielle du Nord de la France pour l'examen des mémoires envoyés en réponse à la question mise au concours. Le rapporteur de ladite Commission, M. Dubernard, ayant reconnu l'exactitude de notre méthode, la Société industrielle nous a décerné le prix (Médaille d'argent).

qu'ils puissent résister entièrement à l'action des sels ferreux, surtout en présence d'un acide, fut-ce l'acide acétique.

J'ai donc fait quelques essais de vérification, dont voici les conclusions :

1° Du nitrate potassique (0 gr. 3), soumis à l'ébullition avec 100 cc. d'une solution de sel de Mohr à 10 p. 100, ne donne pas trace de gaz ; il ne paraît y avoir de réaction d'aucune sorte ; la solution ne change pas d'aspect. Le résultat est identique, si l'on ajoute 10 cc. et même 20 cc. d'acide acétique cristallisable.

Même avec un peu d'acide chlorhydrique (5 cc. d'acide fumant), il n'y a pas de production appréciable d'oxyde nitrique.

2° Les nitrites sont rapidement et complètement décomposés par la solution de sel de Mohr à 10 p. 100, même sans la moindre addition d'acide ; *a fortiori* en présence d'acide acétique ou autre.

3° Le nitrate qui accompagne le nitrite est sans influence sur le résultat.

4° Pour obtenir complètement et assez rapidement l'oxyde nitrique du nitrate, avec la solution de sel de Mohr additionnée d'acide acétique, il faut ajouter une forte proportion d'acide chlorhydrique (30 à 40 cc. d'acide fumant) ; sinon, la réaction est extrêmement lente et peut être incomplète.

En réfléchissant au procédé de M. Pellet, je me suis demandé si la présence du sulfate ammonique n'influait pas sur le résultat.

On sait, en effet, que les nitrites sont décomposés par les sels ammoniques avec dégagement d'azote.

Cette réaction est sans influence sur le résultat du dosage, si l'on opère gazométriquement, comme le fait l'auteur. En effet, les formules des réactions sont, d'une part :

$$Fe^2(SO^4)^2 + 2NaAzO^2 + 2H^2O = Fe^2(OH)^4SO^4 + Na^2SO^4 + 2AzO$$

d'autre part, en doublant :

$$2AzH^4Cl + 2NaAzO^2 = 2NaCl + 4H^2O + 2Az^2$$

Elles nous montrent qu'une même quantité de nitrite donne des volumes de gaz identiques dans les deux cas ; à chaque atome d'azote nitreux, correspond une molécule de gaz, soit AzO, soit Az^2.

Dans la réaction du sel de Mohr, il se produit AzO ; c'est aisé à constater aux fumées brunes (vapeurs rutilantes) que le gaz donne au contact de l'air. Je n'ai pas recherché si l'oxyde nitrique est accompagné d'azote, la séparation exacte de ces deux gaz n'étant pas chose des plus aisées.

J'espérais y arriver en mettant le mélange en contact, dans une

pipette de Hempel, avec de l'eau oxygénée alcaline (1), escomptant la formation de nitrate selon la formule :

$$2AzO + 2KOH + 3H^2O^2 = 2KAzO^3 + 4HO^2$$

L'expérience montre, en effet, qu'une absorption a lieu ; mais elle est lente et semble due à deux ou même trois réactions successives, à savoir : la formation d'anhydride hyponitrique, par l'action de l'oxygène que dégage lentement le réactif ; puis, l'absorption de ce produit par la potasse, avec formation de nitrite et de nitrate ; enfin, la transformation du nitrite en nitrate par l'eau oxygénée.

Au début, l'absorption marche assez bien ; 96,4 cc. d'AzO pur ont été réduits, en 13 minutes, à 78,4 cc. ; l'absorption s'est alors ralentie, et, après 7 heures de contact, le gaz occupait encore 34 cc. Ce résidu étant resté dans la pipette jusqu'au lendemain, celle-ci fut trouvée, après 14 heures, contenir 94 cc. de gaz, paraissant formé exclusivement d'oxygène.

L'eau oxygénée alcaline ne peut donc servir à doser l'oxyde nitrique par absorption.

Les considérations relatives à l'action des sels ammoniques m'ont conduit à essayer l'application quantitative de cette action. En opérant dans le même appareil, mais en remplaçant le sel de Mohr par du chlorure ammonique à 10 p. 100 également, j'ai obtenu un dégagement très rapide d'azote et une réaction complète en 3 à 4 minutes. Le procédé est remarquable par la rapidité de son exécution et paraît être exact. Ceci encore devra être démontré, car je ne disposais pas de nitrite pur et je n'ai pas encore eu le temps de vérifier, d'une manière indiscutable, la teneur de celui dont j'ai fait usage. En opérant sur des quantités identiques de ce nitrite, d'une part par le sel de Mohr, d'autre part par le chlorure ammonique, j'ai obtenu des volumes égaux de gaz mesurés dans les mêmes conditions de pression et de température. Cette expérience a été exécutée deux fois avec le même succès.

Cette concordance dans des résultats obtenus par des réactions absolument différentes, mais dans des conditions aussi identiques que possible, parle certainement en faveur de l'exactitude des deux procédés, si elle ne la démontre pas d'une manière absolue.

Le procédé aux sels ammoniques n'est pas aussi nouveau que je le croyais d'abord ; en effet, en 1888, M. A. Vivier a proposé de doser les nitrites gazométriquement par l'urée.

$$CO(AzH^2)^2 + 2NaAzO^2 = Na^2CO^3 + 2H^2O + 2Az^2$$

(1) Eau oxygénée du commerce dans laquelle était dissous de l'hydrate potassique à raison de 5 gr. pour 100 cc.

Le mode opératoire de cet auteur est compliqué ; il opère dans un courant d'anhydride carbonique et mesure l'azote après absorption du premier gaz. Le procédé est, sous cette forme, quelque peu sujet à caution, à cause de la grande difficulté d'obtenir l'anhydride carbonique absolument pur, c'est-à-dire complètement absorbable par les alcalis.

En outre, la décomposition des nitrites par les sels ammoniques ou par l'urée a déjà été appliquée qualitativement pour la recherche des nitrates en présence de nitrites, par Piccini notamment, dès 1879.

Warington prétend qu'il se produit toujours une trace de nitrate ; cette opinion mériterait confirmation.

(*Laboratoires de chimie analytique de l'Université de Liège*, novembre 1899).

Dans la note qui précède, M. le professeur L. de Koninck a montré que M. Vivier avait appliqué, en 1888, le principe du dosage des nitrites par les sels ammoniacaux.

C'est sur ce même principe qu'est basée la méthode qu'a publiée M. J. Gailhat dans le numéro du *Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juillet 1900 (page 9) et sur laquelle M. de Koninck a appelé notre attention.

M. J. Gailhat se sert de l'appareil Schlœsing, utilisé par nous également pour le dosage des nitrites par l'action de l'acide acétique.

Il a expérimenté sa méthode à l'aide de solutions titrées de nitrite de potasse pur, et, dans son mémoire, on trouve un tableau démontrant l'exactitude de ce procédé.

Par conséquent, pour le dosage des nitrites, on est aujourd'hui en possession de plusieurs procédés, qui, après les expériences exécutées pour leur vérification, ne paraissent rien laisser à désirer sous le rapport de l'exactitude et de la simplicité, puisqu'ils se pratiquent absolument comme les dosages ordinaires de nitrate par le procédé Schlœsing, qui est généralement adopté. Les réactifs seuls changent.

Suivant les cas, on pourra donner la préférence soit aux méthodes basées sur l'action des sels ammoniacaux sur les nitrites (Vivier, Gailhat), soit à celles qui reposent sur l'action de l'acide acétique en présence d'un sel de fer (Pellet).

Dosage de l'air dans l'eau;

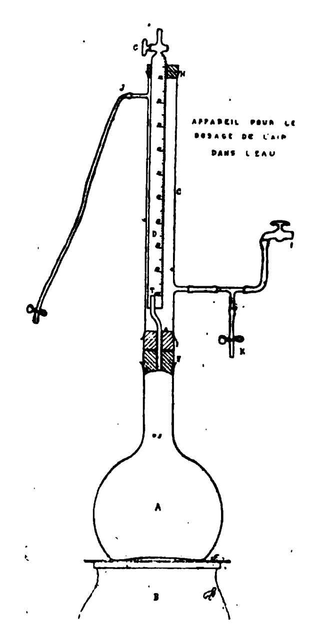
Par M. H. Pellet.

Divers appareils ont été proposés dans ce but. On connaît celui de Péligot, auquel plusieurs modifications ont été apportées, puis celui de M. Pagnoul.

Pour la construction de notre appareil, nous avons nous-même emprunté quelques-unes des dispositions signalées par M. Pagnoul.

Voici la description et en même temps la marche de notre appareil.

A. Ballon en verre spécial, qu'on remplit de l'eau à essayer. Ce ballon est surmonté d'un bouchon de caoutchouc E, laissant passer un tube de verre T, de forme spéciale, par lequel l'air doit s'échapper.



B. Brûleur à gaz, permettant de porter l'eau à la température de l'ébullition.

C. Tube réfrigérant, porté par un bouchon F, venant reposer sur le bouchon E.

D. Le tube réfrigérant C contient un tube gradué D, terminé par un robinet G et maintenu à l'aide du bouchon H.

I. Entrée de l'eau dans le réfrigérant.

J. Sortie de l'eau du réfrigérant.

K. Sortie de l'eau du réfrigérant, pour pouvoir mettre le niveau de l'eau au niveau du gaz dans le tube gradué, lors de la lecture du volume d'air.

Après ces détails, on voit facilement comment on opère.

Tout étant disposé comme il a été dit, c'est-à-dire le ballon rempli de l'eau à essayer, on fait arriver l'eau par I dans le réfrigérant C, jusqu'à ce qu'elle sorte en J.

On met le tube gradué sur le tube T, et on aspire par G pour le remplir.

On chauffe le ballon A ; une partie de l'eau s'échappe en J, et on recueille ce volume d'eau par le tube N. Ce volume sera défalqué du volume du ballon, pour calculer la proportion d'air.

Peu à peu, l'air se rassemble à la partie supérieure du ballon, passe par le tube T et vient dans l'éprouvette graduée. Lorsque la température s'élève en C, on ouvre le robinet I, et on maintient l'eau du refroidisseur à une température moyenne.

On continue à chauffer, jusqu'à ce que le volume d'air ne change pas.

On éteint le brûleur B, et le ballon A se remplit à nouveau d'eau.

Pour mesurer le gaz recueilli sous la cloche graduée, il suffit d'ouvrir le robinet K, jusqu'à ce que le volume extérieur de l'eau corresponde avec celui du gaz. On lit et on rapporte le volume à un litre.

Le robinet I correspond à une prise d'eau ou à un flacon quelconque mis en charge.

On peut facilement enlever le tube gradué D et porter le gaz sur une cuve à eau et l'analyser au besoin.

On peut aussi recueillir ce gaz dans une autre cloche graduée, pour l'analyser en fermant N et en ouvrant I.

Puis, en mettant G en communication avec un tube gradué rempli d'eau, l'eau montant en D chasse le gaz par G.

Contribution à l'analyse des matières sucrées ;

par M. G. Halphen (1).

Dans une note publiée en 1896, M. de Raczkowski (2) a donné le détail des calculs à effectuer pour déterminer les proportions respectives de saccharose, glucose et sucre interverti contenues dans un mélange complexe dont on a déterminé, outre le pouvoir réducteur, les déviations avant et après inversion.

Comme l'a fait remarquer cet auteur, les formules ainsi établies ne peuvent être appliquées en présence d'autres matières actives à l'égard de la lumière polarisée ou de la liqueur Fehling ; aussi, faut-il prendre soin de séparer ces substances.

L'acide tartrique se trouve éliminé lors de la défécation à l'acétate de plomb, mais il n'en est pas de même de la dextrine, qui doit être précipitée par l'alcool.

Pour déterminer la déviation afférente à cette dextrine, l'auteur recommande de précipiter la liqueur initiale par l'acétate neutre de plomb, de filtrer, d'éliminer l'excès de plomb par le

(1) Travail fait au laboratoire du professeur Riche au Ministère du Commerce et de l'Industrie.

(2) *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 114.

carbonate de potasse, de concentrer la liqueur au dixième de son volume, de la précipiter par l'alcool, de laver le précipité à l'alcool, puis de le dissoudre dans l'eau et d'examiner la solution au polarimètre.

Tous ceux qui ont eu l'occasion de pratiquer cette méthode ont sans doute constaté, comme moi, qu'on n'obtient, en agissant ainsi, qu'une solution aqueuse plus ou moins colorée, mais ayant toujours un grand pouvoir absorbant à l'égard des rayons lumineux, à tel point que l'évaluation de son action sur la lumiére polarisée est toujours une opération délicate, et souvent presque impossible.

Le noir animal, employé à faibles doses, et l'acétate de plomb sont impuissants à faire disparaître cet inconvénient.

Convaincu que ce phénomène résultait de l'action du carbonate alcalin sur les substances du groupe de la dextrine, j'ai cherché, sans beaucoup de succès, à éviter l'emploi d'un excès par trop considérable de carbonate alcalin, en n'ajoutant celui-ci qu'en quantité strictement suffisante pour faire virer au rouge la liqueur additionnée de phtaléine du phénol, mais, en dépit de cette précaution, les produits de l'évaporation étaient encore colorés et difficiles à observer.

J'ai pu vaincre cette difficulté en substituant au carbonate de potasse le carbonate de chaux et en modifiant légèrement la marche de l'analyse, que j'effectue de la façon suivante :

La matière sucrée est placée dans un ballon jaugé à 300 cc.. On en prend une quantité telle qu'elle représente environ 30 grammes de sucres totaux. On y ajoute de l'eau, et l'on agite avec un excès de carbonate de chaux, qui sature les acides libres. Après un contact d'une dizaine de minutes, on verse dans ce liquide de l'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce que ce réactif cesse de donner un précipité, et l'on en ajoute encore 3 ou 4 cc. en excès. On complète les 300 cc. ; on agite ; on laisse reposer et l'on décante le liquide clair sur un grand filtre à plis.

Une portion de ce liquide sert directement au dosage des sucres réducteurs ; une autre est observée au polarimètre ; une troisième est intervertie ; une quatrième, soigneusement mesurée (50 cc.), est évaporée dans une capsule et au bain-marie, jusqu'à ce que son volume soit ramené à 5 cc. ; on agite en chauffant au besoin sur une toute petite flamme de bec de gaz et en agitant sans cesse pour redissoudre la partie desséchée adhérente aux parois de la capsule ; puis on laisse revenir vers 40 degrés, et l'on ajoute environ 0 cc. 5 d'acide chlorhydrique pur. On agite pour rendre homogène et l'on effectue immédiatement

la précipitation alcoolique. Après un repos de 1 à 2 heures, on décante le liquide clair, et on le lave à l'alcool, en procédant comme l'a indiqué M. de Raczkowski.

Dans ces conditions, l'essai polarimétrique peut se faire sans difficulté avec toute la précision que comporte ce genre de détermination.

Note sur le dosage du plomb dans les minerais cupro-plombifères, à gangue calcaire ;

Par M. Georges Gueroult (1).

Le dosage du plomb dans la galène se fait généralement par la voie sèche ; mais cette méthode n'est pas applicable dans les cas où le minerai de plomb est riche en cuivre, à cause de l'entraînement dans le culot de plomb d'une certaine quantité de cuivre.

D'autre part, si l'on a recours à la voie humide, le dosage du plomb à l'état de sulfate est impossible, lorsque la gangue est calcaire, car on précipite en même temps, à l'état de sulfate, la chaux de la gangue. Ces cas particuliers se sont présentés très souvent dans les analyses de minerais que j'ai effectuées pour l'étude de la région minière d'Alotépèque (Département de Chiquimula, République de Guatémala).

J'ai essayé de tourner ces difficultés de la manière suivante, en combinant une méthode qui me paraît facilement applicable dans les bureaux d'essais des mines :

On attaque ce minerai par l'acide nitrique ; on électrolyse la solution. en observant les précautions relatées dans le mémoire de M. Riche ; le cuivre métallique se dépose au pôle négatif ; on le pèse. Quant au plomb, il se dépose au pôle positif à l'état de bioxyde, qui ne doit pas être pesé tel quel, car il peut être très impur : si le minerai contient, par exemple, du manganèse (ce qui était presque constamment le cas dans les minerais précités), le dépôt plombique renferme du bioxyde de manganèse. On dissout le dépôt en question dans l'acide nitrique, en présence de sucre, ou dans l'acide chlorhydrique ; puis, dans l'une ou l'autre de ces deux solutions, on précipite le plomb à l'état de sulfate, par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, mais après avoir pris les précautions suivantes :

Si la solution est nitrique, on chasse l'acide nitrique en chauffau bain-marie, avant de précipiter par l'acide sulfurique.

(1) Travail exécuté au Laboratoire central de chimie de Guatémala.

Si la solution est chlorhydrique, comme elle renferme le plomb à l'état de chlorure, il faut tenir compte que du chlorure de plomb se précipite avec le sulfate; on évapore alors la liqueur en présence d'un excès d'acide sulfurique ; on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, et on a ainsi la certitude que tout l'acide chlorhydrique a été chassé.

Dosage de l'azote dans les matières azotées et spécialement dans les nitro-celluloses ;

Par M. F. Baucher.

Les deux procédés suivants, qui ne sont que des modifications plus ou moins profondes de procédés déjà connus, peuvent être employés pour la détermination du taux de l'azote dans les nitro-celluloses.

Procédé Schlœsing. — Ce procédé se recommande par sa rapidité et sa facile exécution, et, quand il est bien exécuté, les erreurs n'atteignent pas 1 p. 100.

Le dispositif à adopter est le suivant :

Un appareil producteur de gaz acide carbonique à 2 flacons conjugués, qui communique, par un tube de caoutchouc portant une pince à vis, avec un petit ballon d'environ 150 cc. fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous.

Ce bouchon est traversé par 2 tubes : un de ces tubes sert à introduire dans l'appareil le courant gazeux de CO^2, et l'autre est un tube à dégagement ordinaire, qui se rend dans une cuve à mercure.

Le dosage de l'azote dans un coton-poudre s'effectue alors comme il suit : on pèse environ 25 grammes de sulfate de protoxyde de fer, qu'on broie finement dans un mortier et qu'on introduit dans le ballon; d'autre part, on pèse exactement, dans une petite capsule de porcelaine, 0 gr. 70 à 0 gr. 80 de l'explosif; on l'imbibe avec soin d'acide chlorhydrique pur et on le fait tomber dans le ballon ; on achève de laver la petite capsule de porcelaine, l'agitateur dont on s'est servi et le col du ballon, avec 70 à 80 cc. d'acide chlorhydrique pur.

On agite le petit ballon, afin de mélanger intimement le tout; on bouche avec le bouchon de caoutchouc muni de ses tubes, et on fait passer un courant d'acide carbonique pendant au moins dix minutes, pour purger d'air le contenu du ballon, en ayant soin de maintenir la pointe du tube à dégagement un peu au-dessous du niveau du mercure.

Cette opération préliminaire est, d'ailleurs, terminée quand le

gaz qui se dégage est entièrement absorbé par une solution de potasse remplissant une éprouvette et qu'il ne s'y maintient plus aucun gaz à la partie supérieure.

L'extrémité du tube de dégagement est alors adaptée sous une éprouvette graduée remplie de mercure, encastrée dans une bague métallique à la partie inférieure. A l'aide d'une pipette coudée, on y introduit de 20 à 25 cc. d'une solution de potasse caustique à 30° Baumé.

Cela fait, on commence l'attaque du coton-poudre, qui ne se produit pas à froid, en chauffant doucement et en agitant de temps en temps le ballon. On arrive ainsi lentement à l'ébullition, et l'attaque se fait alors complètement. Le liquide noircit de plus en plus, et un des éléments fixes de la décomposition, le bioxyde d'azote, vient se loger dans le haut de l'éprouvette en abaissant le niveau des liquides.

L'opération dure environ un quart d'heure ; elle est terminée quand le dégagement gazeux cesse et quand le niveau du gaz reste constant dans l'éprouvette ; le liquide contenu dans le ballon présente alors la teinte rouge et les reflets rougeâtres des sels de fer au maximum d'oxydation.

Les dernières traces de bioxyde d'azote qui peuvent rester dans le ballon sont balayées par un courant de gaz carbonique, et l'opération est ainsi terminée.

Comme, dans cet essai, la distillation d'acide chlorhydrique est assez considérable, on doit, pendant l'opération, renforcer la solution de potasse contenue dans l'éprouvette à gaz, en y introduisant quelques bâtons cylindriques de potasse légèrement humectés.

Pour éviter les erreurs résultant des modifications du gaz bioxyde d'azote au contact de la potasse, il faut opérer assez rapidement ; car, en attendant trop longtemps, les erreurs pourraient dépasser 1 p. 100, écart qui n'est jamais atteint lorsqu'on opère correctement.

L'opération terminée, l'éprouvette contenant le gaz est rapidement retirée de la cuve à mercure et portée dans une première terrine remplie d'eau, où le mercure tombe et où la solution de potasse est en grande partie remplacée par l'eau pure, puis dans une deuxième cuvette où l'épuration de l'eau continue, puis enfin dans une grande éprouvette à pied et à cuvette supérieure remplie d'eau, où l'équilibre de température s'établit.

On fait alors la lecture en maintenant l'éprouvette complètement immergée, la calotte de la cloche affleurant le ménisque de

l'eau dans l'éprouvette ; le gaz supporte ainsi la pression atmosphérique, plus la hauteur de la colonne d'eau mesurée depuis le niveau de l'eau dans l'éprouvette jusqu'au ménisque dans la cloche, pression qui sera transformée en millimètres de mercure et ajoutée à la hauteur barométrique.

De cette lecture on retranche le 1/3 du ménisque et on applique la formule générale du volume des gaz :

$$V' = \frac{V\,(H\text{-}h)}{760\,(1+\alpha t)}$$

V' = Volume cherché.

V = Volume observé.

H = Hauteur barométrique, à laquelle on ajoute la colonne d'eau réduite en mercure.

t = Température du gaz au moment de l'opération.

f = Force élastique de la vapeur d'eau à la température t.

α = 0,00367 (coefficient de dilatation des gaz).

Nota. — Employer la table donnée dans le *Traité d'analyse des gaz* par Ogier, p. 277 de l'*Encyclopédie chimique*, pour la réduction des colonnes d'eau en colonnes mercurielles de pression égale.

Procédé Kjeldahl. — On opère sur 0 gr. 60 à 0 gr. 80 de coton-poudre. S'il s'agit d'une matière collodionnée, il faut, tout d'abord, lui faire subir un traitement préalable ayant pour but de l'amener à la forme pulvérulente.

Pour cela, on la fait dissoudre à la température ordinaire dans quantité suffisante d'acétone, en opérant dans un petit mortier de verre disposé sur une feuille de papier noir. Cette opération demande environ deux heures. On ajoute ensuite trois fois son poids de silice en poudre précipitée et calcinée, et on abandonne à la température ordinaire, jusqu'à volatilisation complète de l'acétone, ce qui demande encore plusieurs heures, pour avoir une masse blanche qu'on achève de pulvériser finement au mortier.

Cela fait, on introduit le coton-poudre, ou la matière ainsi préparée, dans un matras d'essayeur ou un ballon de 200 cc., avec 30 cc. d'un mélange sulfurique, phénique et phosphorique, qu'on prépare en dissolvant, d'une part, 80 gr. d'acide phénique dans un litre d'acide sulfurique froid et maintenu froid ; d'autre part, 27 gr. d'anhydride phosphorique dans un autre litre d'acide sulfurique, et l'on mélange les deux solutions.

On agite doucement, et à intervalles assez rapprochés, pendant environ dix minutes. Au bout de ce temps, on ajoute peu à peu,

en évitant toute élévation de température, de 3 à 4 gr. de poudre de zinc ordinaire.

On laisse reposer dans un bain froid pendant deux heures environ ; on ajoute 0 gr. 70 de mercure métallique, qu'on peut prélever pratiquement en se servant d'un tube capillaire sur lequel on aura marqué, par un trait à la lime, la longueur qui donne ce poids.

On chauffe sur un bec de Bunsen, d'abord lentement, et en tournant le ballon de temps en temps ; on augmente bientôt le feu, de façon à établir une douce ébullition. Au début du chauffage, le magma se liquéfie et noircit, en dégageant beaucoup d'acide sulfureux ; la liqueur passe ensuite au rouge brun, puis s'éclaircit rapidement. La combustion est complète lorsque le liquide qui surnage est décoloré ou n'a plus qu'une teinte crème très faible. Elle exige une heure et demie environ.

On laisse refroidir ; puis on verse de l'eau sur le résidu pour le désagréger et le dissoudre.

La solution laiteuse est versée dans le ballon de l'appareil Schlœsing ou Aubin pour le dosage de l'ammoniaque, dans lequel on a mis quelques grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition. On y ajoute une solution de soude caustique, jusqu'à réaction fortement alcaline, puis une solution froide de sulfure de sodium pur, jusqu'à ce qu'une goutte fasse une tache noire sur du papier à l'acétate de plomb. On remplit le ballon aux trois quarts avec de l'eau et on distille.

La distillation est menée lentement, de façon à recueillir une goutte toutes les 5 ou 6 secondes ; on doit la continuer jusqu'à ce qu'une goutte ne donne rien sur du papier de tournesol sensible. Elle demande une heure et demie environ.

Le produit de la distillation est recueilli dans 10 cc. d'acide sulfurique normal. On distille, jusqu'à ce qu'on ait recueilli environ 100 à 150 cc. de liquide, et on titre, avec une solution de potasse ou de soude normale, en présence de quelques gouttes de teinture de tournesol sensible, l'excès d'acide sulfurique non employé à la saturation de l'ammoniaque déplacée. Comme les deux solutions acide et alcaline se saturent volume à volume, on a, en retranchant de 10 le volume de liqueur alcaline (potasse ou soude) employée, la quantité correspondante à l'ammoniaque recueillie.

1 centimètre cube de potasse ou de soude normale correspond à 0 gr. 017 d'ammoniaque AzH^3 ou à 0 gr. 014 d'azote.

Salicylate ferrique, nouvel indicateur pour l'acidimétrie.

Nous recevons de M. Pozzi-Escot la lettre suivante :

« Monsieur et cher confrère,

« J'ai lu avec intérêt l'article de M. Jules Wolff, intitulé : *Salicylate ferrique, nouvel indicateur pour l'acidimétrie*. paru dans les *Annales de chimie analytique* de juillet ; non que le sujet traité fut neuf pour moi, car j'ai eu l'occasion d'employer maintes fois l'acide salicylique, mais parce que je trouve qu'il est bon de remettre parfois à l'étude d'anciens procédés.

« Puisque M. H. Courtonne, relève la question *historique*, vos lecteurs ne m'en voudront pas de leur rappeler qu'ils trouveront l'*indication* de la méthode dans le *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées*, de Mohr et Classen, 3e édition française, p. 81.

« Veuillez agréer, etc. »

Nous recevons, d'autre part, de M. Wolff la lettre suivante :

« Mon cher collègue,

« Excusez-moi de répondre en quelques mots aux observations que MM. Courtonne et Pozzi-Escot ont faites au sujet de l'emploi du salicylate ferrique comme indicateur. Je ne connaissais pas le travail du Dr Weiske. Le salicylate ferrique, employé seul, ne m'a, d'ailleurs, pas donné de bons résultats, parce qu'il se décompose trop facilement, et il est impossible d'effectuer, avec son aide, des titrages en retour. C'est pourquoi j'ai été amené à employer un grand excès de salicylate de soude. Dans ces conditions, les alcalis ne précipitent pas l'oxyde de fer ; les titrages en retour sont donc possibles, et, de plus, le réactif se conserve indéfiniment. Sa sensibilité est plus grande que celle du salicylate ferrique employé seul.

« L'originalité du réactif que j'ai proposé consiste donc, surtout, dans l'emploi d'un grand excès de salicylate de soude, qui doit former un sel double de fer et de sodium.

« En dehors de ces considérations de principe, j'ajouterai qu'à ma connaissance, le salicylate de fer n'avait pas encore été utilisé pour le dosage volumétrique de l'acide borique.

« D'autre part, le dosage des carbonates alcalins ne peut s'effectuer qu'à l'aide du salicylate double de fer et de sodium.

« Veuillez agréer, etc... »

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

De l'acidimétrie. — M. A. ASTRUC (*Comptes rendus* du 5 juin 1900, p. 1563). — L'auteur signale la façon de se comporter de quelques acides à fonction spéciale vis-à-vis de certains indicateurs.

L'*acide iséthionique,* à fonctions sulfonique et alcool, est monobasique à la phénolphtaléine, au tournesol, à l'acide rosolique, au bleu Poirrier ; en présence de l'hélianthine A, il se conduit comme un acide fort très sensiblement monobasique.

L'*acide sulfanilique* est monobasique aux indicateurs ci-dessus, quoique possédant un groupement ammoniacal.

L'*acide méconique* se conduit comme bibasique vis-à-vis de la plupart des réactifs colorants ; l'hélianthine indique encore la bibasicité ; mais, avec le bleu Poirrier, on observe le virage après addition de trois molécules de base pour une d'acide. Cet acide possède donc deux fonctions acide fort et une troisième fonction acide faible, comparable à la fonction phénol.

Quant à l'*acide mellique,* lorsqu'il est pur, l'acidimétrie à l'hélianthine A indique une tribasicité, alors que l'hexabasicité est indiquée par les autres colorants.

G. S.

Diphénylcarbazide, réactif des sels de cuivre, de mercure, de fer au maximum, d'or et d'argent, ainsi que de l'acide chromique. — M. P. CAZENEUVE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 30 juillet 1900). — La diphénylcarbazide, sous l'influence de certains oxydes ou sels métalliques, perd 2 atomes d'hydrogène et se transforme en diphénylcarbazone, qui donne des laques colorées avec les métaux.

On peut utiliser cette propriété pour caractériser certains sels, tels que ceux de cuivre, de mercure, de fer au maximum, d'or et d'argent, ainsi que l'acide chromique. Le réactif dont se sert M. Cazeneuve est une solution de diphénylcarbazide préparée à froid dans la benzine. La diphénylcarbazide doit être pure ; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'acétone et desséchant à 60 degrés.

Si l'on verse quelques gouttes de solution benzinique de diphénylcarbazide dans une solution très diluée (à 1/10,000 ou même à 1/100,000) d'un sel de cuivre, il se produit une couleur violette qui passe dans la benzine et qui résiste à l'agitation avec une solution de ferrocyanure de potassium ; avec les sels de mercure, la coloration est bleue-pensée ; avec les sels de fer au maximum, la coloration est fleur de pêcher, devenant feuille morte

avec le ferrocyanure ; avec les sels d'or et d'argent, la coloration est rosée, avec précipitation de métal.

Ces colorations sont détruites par les acides minéraux et les acides organiques en excès ; les solutions doivent donc être neutres ou seulement faiblement acides.

Lorsque les solutions de sels métalliques sont au millième ou au-dessus, il faut employer, comme réactif, une solution alcoolique de diphénylcarbazide.

Avec l'acide chromique ou les chromates en solution au millionième ou plus étendues encore, la diphénylcarbazide développe une couleur violette, qui n'est pas enlevée par la benzine, mais qui passe dans l'alcool amylique ; on emploie alors la diphénylcarbazide en poudre et en excès, et la solution doit être acidifiée par HCl. La coloration violette qui se forme est vraisemblablement due à la production d'un composé organométallique chromé de nature basique.

Dosage de l'argile dans les terres. — M. F. POQUILLON (*Bull. Soc. chim.* du 20 févr. 1900, p. 115). — La méthode suivante permet d'effectuer ce dosage plus rapidement que par le procédé généralement suivi.

On délaie, dans une petite capsule de porcelaine, 10 gr. de terre dans environ 25 cc. d'eau ajoutée goutte à goutte. On fait passer la bouillie ainsi obtenue dans un vase à précipiter et on y verse 100 à 120 cc. d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 1 p. 1000 ; on agite ; on laisse déposer pendant 5 minutes et on décante le liquide dans un vase à précipiter de 1 litre; on verse sur le résidu 100 cc. de solution de chlorhydrate d'ammoniaque ; on laisse reposer et on décante comme précédemment ; on continue ainsi jusqu'à ce que le liquide de lavage soit limpide ; le résidu, traité par HCl étendu, lavé et séché, donne le sable total.

Le liquide trouble contenu dans le vase à précipiter est traité par quelques gouttes de HCl, pour décomposer le calcaire et achever la coagulation de l'argile ; on laisse reposer pendant 2 à 3 heures ; on décante, et l'argile déposée est recueillie sur un filtre taré ; on la lave à l'eau distillée, on sèche et pèse.

Cette méthode est rapide, par suite du faible volume d'eau dans lequel l'argile est mise en suspension, et les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés par l'ancien procédé.

Nouveau procédé de destruction des matières organiques par le chlorure de chromyle ; son application en toxicologie. — M. PAGEL (*Union pharm.* du 31 juillet 1900, p. 296). — Les procédés de destruction des matières organiques de Flandin, d'Orfila, de Frésenius et Babo,

et même celui de M. A. Gautier, n'ayant fourni à M. Pagel que des résultats imparfaits pour ses recherches sur la présence de l'arsenic dans les glycérines du commerce, l'auteur a cherché un autre moyen de détruire complètement le charbon formé par la matière organique. En s'inspirant du mode de dosage de la glycérine par l'acide chromique et de la transformation de l'acide arsénieux en chlorure en présence du chlorure de sodium et de SO^4H^2, il a combiné les deux réactions et a fini par oxyder la matière organique par ce mélange additionné de bichromate de potasse. On peut donc désigner ce procédé sous la dénomination : SO^4H^2 procédé au chlorure de chromyle.

Pour effectuer cette destruction de la matière organique, l'auteur se sert d'une cornue tubulée chauffée au bain de sable et reliée à un ballon récipient refroidi par un courant d'eau ; ce ballon est lui-même relié à deux flacons de 250 cc. à moitié remplis, le premier d'eau distillée, le second de potasse à 1 p. 100.

Pour 100 gr. de matière suspecte introduits dans la cornue, on ajoute 30 à 40 gr. d'un mélange de 2 parties de chlorure de sodium et de 1 partie de bichromate de potasse ; on verse ensuite peu à peu 40 à 50 cc. de SO^4H^2 pur ; la matière se carbonise et il se forme de l'acide sulfureux ; la liqueur des flacons passe du jaune au vert.

A la fin de l'opération, l'excès d'acide distille et il reste dans la cornue du bisulfate de soude et du sulfate de chrome. En chauffant davantage, le bisulfate oxyde tout le charbon, et la cornue contient un beau sel vert, insoluble dans l'eau et répondant à la formule $(SO^4)^3Cr^2$, $3\ SO^4Na^2$, corps analogue à celui que M. Etard a préparé par fusion du chlorure de chrome violet avec le sulfate de potasse.

Si les matières suspectes renferment de l'arsenic, de l'antimoine ou du mercure, on les retrouve sous forme de chlorures dans le récipient. Le plomb, le cuivre et le baryum restent dans la cornue. Pour obtenir les poisons volatils, on chasse l'acide sulfureux par la chaleur ; on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré, et on procède à la recherche de l'arsenic en se servant de l'appareil de Marsh. Pour l'antimoine et le mercure, on suit les procédés classiques.

Ce procédé a permis à M. Pagel de retrouver dans les urines la majeure partie de l'arsenic introduit dans l'économie par voie hypodermique ; de nombreux essais, faits avec le cacodylate de soude, lui ont fourni des résultats satisfaisants.

Ce procédé au chlorure de chromyle est d'une application générale et a, sur les autres procédés, l'avantage de ne pas laisser trace de charbon et, par conséquent, de ne pas risquer de perdre une partie du toxique, puisque ce dernier peut toujours être repris par des véhicules appropriés.

G. S.

Cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins. — M. FERREIRA DA SILVA. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 août 1900). — Plusieurs vins portugais ayant été refusés par la douane brésilienne comme contenant de l'acide salicylique, M. Ferreira da Silva a éprouvé quelque surprise, attendu que la pratique du salicylage n'est pas usitée au Portugal.

Il a donc fait des expériences sur plusieurs vins portugais; il les a traités, soit par la méthode officielle allemande, qui consiste à opérer sur 50 cc. de vin acidulé, qu'on agite avec un mélange à volumes égaux d'éther et d'éther de pétrole, soit par la méthode de Pellet, Grobert et Baudrimont, qui est employée au Brésil et qui consiste à opérer sur 200 cc. de vin, qu'on agite avec de l'éther.

Or, aucun vin, traité par la méthode allemande, n'a donné la coloration violette caractéristique avec le perchlorure de fer; au contraire, avec la méthode de Pellet et Grobert, certains échantillons ont donné, soit une légère teinte rose, soit une couleur violet-rouge qui peut être confondue avec celle qu'on obtient avec l'acide salicylique.

Il est donc certain que certains vins portugais contiennent une substance soluble dans l'éther et présentant beaucoup de ressemblance avec l'acide salicylique.

Dans la réunion des chimistes allemands qui a eu lieu en 1890 à Erlangen, M. L. Medicus avait déjà observé un fait exactement semblable pour quelques vins de cépages autrichiens et allemands. Il pense que le principe analogue à l'acide salicylique provient des rafles des grappes.

Farines améliorantes ou farines de force. — M. BALLAND (*Comptes rendus* du 24 septembre 1900). — On vend depuis quelque temps des farines qui viennent de Russie, par Marseille, et qui sont vendues sous le nom de *farines améliorantes* ou *farines de force*; ces farines portent plusieurs marques : *Le Champion*, *Hercule*, *Samson*. Elles sont offertes aux boulangers pour améliorer les farines pauvres en gluten et pour augmenter le rendement en pain.

Les farines en question sont moins blanches que les farines ordinaires; leur odeur est moins aromatique et leur saveur est moins agréable; au toucher, elles ont moins de souplesse, et, à la pression de la main, elles forment des pelottes sans consistance.

Voici le résultat des analyses faites par M. Balland sur des échantillons de ces trois sortes de farines :

Eau	9.90	10.70	11.00
Matières azotées	29.48	22.11	16.43
— grasses	1.60	1.45	1.20
— amylacées	58.22	64.94	70.65
Cellulose	0.20	0.25	0.27
Cendres	0.60	0.55	0.45
	100.00	100.00	100.00
Gluten humide	82.80	64.50	46.40
— sec	29.10	22.00	16.00
Azote total	4.717	3.537	2.628
Acidité	0.073	0.065	0.065

Le tableau qui précède montre que la proportion de gluten contenue dans ces farines dépasse de beaucoup les limites ordinaires ; elles renferment jusqu'à 4.72 p. 100 d'azote, ce qui correspond à 29.5 p. 100 de matières azotées ; on trouve la même proportion de cendres et de cellulose que dans les farines fleurs, avec moins d'amidon, moins d'eau, un peu plus de matière grasse et une acidité également plus forte.

Ces farines sont vraisemblablement des mélanges, à proportions variables, de farines de blé et de farines de gluten. On sait, en effet, que le gluten sec, s'il a été desséché avec soin, peut se pulvériser et se moudre facilement, et reprendre ensuite son élasticité, ainsi que l'eau qu'il contenait à l'état humide.

Les farines améliorantes peuvent assurément restituer aux farines la matière azotée qu'un excès de blutage leur a enlevée, mais elles ne leur rendent pas les phosphates.

La panification des farines pauvres en gluten, c'est-à-dire des farines fleurs, qui donnent le pain le plus blanc et le plus léger, ne gagnera pas avec l'emploi des farines améliorantes. Quant au rendement en pain, qui, par 100 kilos de farine, serait porté de 132 à 140 kilos, il est purement fictif pour le consommateur, la différence de poids étant due à un excès d'eau retenu par le gluten. Les farines ne diffèrent, en réalité, que par la matière azotée qui a été substituée à l'amidon.

Dosage de l'acide urique.— M. BELLOCQ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er août 1900). — Le procédé que propose M. Bellocq consiste à prendre 250 cc. d'urine, qu'on additionne d'un excès de lessive de soude ; lorsque le dépôt est formé, on décante la partie limpide ; on agite avec de la poudre d'amiante ; on filtre et on recueille 200 cc. de filtratum très limpide ; on ajoute à ces 200 cc. d'urine filtrée 20 cc. d'un réactif composé de la manière suivante :

Solution de sulfate de zinc à 1/3	30 cc.
Lessive de soude	30 —
Solution saturée de carbonate de soude	40 —

On agite ; il se forme un abondant précipité ; si le liquide surnageant n'est pas limpide, on ajoute un peu de réactif ; on agite de nouveau ; on filtre, le précipité n'adhère pas au filtre et se détache facilement ; on le place dans une petite capsule de porcelaine ; on le sèche à volonté ; on ajoute 2 à 3 cc. d'HCl, saturé d'acide urique pur, et on met la capsule à flotter sur l'eau froide ou sur un mélange réfrigérant ; les cristaux d'acide urique ne tardent pas à gagner le fond du vase contenant la liqueur limpide ; on verse sur un petit entonnoir dont l'extrémité est garnie d'une bourre de coton hydrophile ; on lave l'acide urique avec 10 cc. d'alcool ; on place une deuxième bourre de coton hydrophile sur la première, et on chasse le tout avec une baguette de verre sur une feuille de papier à filtrer ; on sèche et on pèse.

Recherche de l'urobiline dans l'urine. — MM. ROMAN et DELLUC (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juillet 1900). — L'un des procédés les plus sensibles, pour la recherche de l'urobiline dans l'urine, consiste à isoler le pigment par le sulfate d'ammoniaque, à le dissoudre dans l'alcool, et à traiter cette solution par le chlorure de zinc, sans addition d'eau et d'ammoniaque ; on observe alors une belle fluorescence verte.

MM. Roman et Delluc ont remarqué qu'en ajoutant directement la solution alcoolique d'un sel de zinc à la solution chloroformique d'urobiline, on obtient la fluorescence verte. Il est donc possible d'éviter l'évaporation du chloroforme ; on opère alors de la manière suivante : on met dans une éprouvette ou dans un entonnoir à séparation 100 cc. d'urine ; on ajoute 8 à 10 gouttes d'HCl pur, puis 20 cc. de chloroforme ; on agite avec précaution, pour ne pas émulsionner le chloroforme, et on laisse déposer ; on prend 2 cc. de la solution chloroformique, auxquels on ajoute 4 cc. d'une solution ainsi composée :

Acétate de zinc cristallisé	0 gr. 10
Alcool à 95° .... q. s. pour 100 cc.	

A la surface de séparation des deux solutions, en regardant par réflexion, sur un fond noir, on observe l'anneau vert caractéristique ; en agitant, la fluorescence se répand dans tout le liquide, qui, vu par réfraction, est coloré en rose.

Si, malgré les précautions indiquées, la solution chloroformique n'est pas limpide, il faut la filtrer.

Certains alcools du commerce donnent, avec l'urobiline, la fluorescence verte, sans l'addition d'aucun sel de zinc ; or, cette réaction ne se produit jamais avec l'alcool absolu ; MM. Roman et Delluc ont cherché à se rendre compte de la cause de ce phénomène ; à cet effet, ils ont évaporé une assez grande quantité d'alcool, et ils ont constaté que la fluorescence était due à la pré-

sence d'une petite quantité de zinc, provenant vraisemblablement de l'attaque des récipients en tôle galvanisée par l'acide acétique que renferment les alcools insuffisamment rectifiés.

Compte rendu des travaux du IV° Congrès international de chimie appliquée (*suite*) (1).

Section III. — Métallurgie, mines, explosifs.

Cette section, dont M. Carnot est le président, et MM. Le Châtelier, Vieille, Weding, Petersen, vice-présidents, Damour et de Billy, secrétaires, a entendu une série de savantes communications sur l'échantillonnage des minerais (Campredon) ; le dosage du soufre dans les minerais (Pellet) ; l'utilisation de la chaleur dans les fours (Boudouard, Damour, Le Châtelier) ; la métallographie microscopique et un nouveau microscope pour l'étude des métaux (Le Châtelier) ; la constitution des fers et des aciers (Carnot, Goutal) ; les différents états allotropiques du fer et de l'acier, suivant la température, la pression et les éléments étrangers qui leur sont ajoutés.

La section, à l'unanimité, a émis le vœu que la question du dosage du soufre, du manganèse et du phosphore dans les produits métallurgiques soit mise à l'ordre du jour du prochain Congrès et fasse l'objet d'un rapport préalablement imprimé et distribué.

Les matières explosives, dont la fabrication a pris, de nos jours, une importance considérable, qui ne fera que grandir encore, ont eu les honneurs d'une séance. Tous ceux qui ont pris part à la discussion, MM. Vieille, Pétersen, Guchez, Thomas et Barthélemy sont d'accord pour demander des modifications aux règlements auxquels le transport de ces matières est soumis.

Section IV. — Industrie chimique des produits organiques.

Cette section, qui embrasse un domaine très vaste, poursuivait encore ce matin le cours de ses savantes délibérations, sous la présidence de M. Lindet. Une séance a été consacrée aux communications de MM. Kostancki, Schell, Zaccharias, sur les matières colorantes végétales naturelles.

La tannerie a donné lieu à des études intéressantes de la part de M. Ferdinand Jean, un chimiste spécialiste de cette industrie, MM. Bruère, Goegg, Bruel frères. A la suite d'un rapport présenté par ces deux derniers sur les préjudices causés à l'industrie du cuir et à l'agriculture par le taon ou œstre du bœuf (*hypoderma bovis*), la section a voté à l'unanimité la résolution suivante :

« La section IV, considérant que les taons (œstres du bœuf) causent un préjudice considérable à l'industrie de la tannerie, et par conséquent à l'agriculture, émet le vœu que M. le Ministre de l'agriculture appelle l'attention de MM. les professeurs départementaux sur ce préjudice, et fasse placarder une instruction semblable à celle qui a été placardée en Allemagne, prescrivant l'étrillage des animaux au pâturage, conformément au rapport qui sera inséré au compte rendu du Congrès ».

(1) Voir *Annales de Chimie analytique, 1900*, p. 354.

Ce vœu est adopté à l'unanimité.

La recherche des falsifications et des mélanges dans les huiles de graissage paraît facile, d'après la méthode indiquée par M. Lecoq (Belgique) et qui consiste à distiller le produit au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

Signalons encore, au point de vue des falsifications, la communication de M. Rabati, sur l'analyse des matières résineuses.

M. Arachequesne, qui s'est fait l'apôtre des emplois industriels des alcools dénaturés et qui voudrait en voir grandir la consommation, a fait voter les vœux suivants par cette section :

« Le Congrès international de chimie appliquée, considérant l'immense intérêt qu'il y a, pour tous les pays agricoles, à créer de nouveaux débouchés à l'alcool, dans les emplois industriels, ainsi que dans les emplois à l'éclairage et au chauffage domestiques et à la production de la force motrice, émet les vœux suivants :

« 1° Que, dans tous les pays représentés au Congrès par des délégués, l'alcool destiné à la fabrication des produits pharmaceutiques et chimiques soit dégrevé de tous droits de fisc ou d'octroi, ainsi que les autres matières premières nécessaires à la fabrication de ces produits, s'il y a lieu, même lorsque ces matières premières sont grevées de droits pour la consommation directe ;

« 2° Que, pour les alcools dénaturés destinés aux usages de l'éclairage et de la force motrice, outre le dégrèvement des droits, il soit prescrit aux administrations fiscales chargées d'assurer la dénaturation, de choisir, avant tout, les dénaturants appropriés à ces usages, peu coûteux, à pouvoir calorifique élevé, et ne renfermant aucune substance solide fixe ou possédant un point de volatilisation très supérieur à celui de l'alcool ;

« 3° Que toute fraude par revivification de l'alcool dénaturé soit punie sévèrement ;

« 4° Que les constructeurs d'appareils de distillation ou de rectification soient tenus de déclarer au fisc toute fabrication, vente ou réparation d'appareils distillatoires ;

« 5° Qu'à l'avenir, et pour toutes les relations internationales, l'alcoométrie pondérale centésimale soit substituée aux divers systèmes d'alcoométrie actuellement en usage ».

Si le temps ne faisait défaut, nous devrions dire quelques mots de la communication de M. Klason sur la composition des huiles obtenues par le traitement du bois, en vue de la fabrication du papier par les bisulfates; et celle de M. J. Wolff sur la racine de chicorée qui, avec ses 15 p. 0/0 d'inuline, paraît être une excellente matière première pour la fabrication de l'alcool ; de celle de M. Frenkel, sur la sénilisation des bois ; de celle de MM. Walter Reid, sur le velvril, nouveau produit destiné à remplacer le caoutchouc et la gutta-percha dans un grand nombre d'applications ; de celle de M. Besson, sur la préparation du chloral et du chloroforme ; de celle de M. Thomas, sur la viscose ; de celle de M. Guillemard, sur les sels de chlorophylle ; de celles de MM. Pierre, Alix, Boutel, sur l'utilisation des gaz comme force motrice ; mais nous sommes forcé de nous borner.

La section IV émet le vœu que le dosage, dans les jaunes d'œuf, de la matière grasse, qui en fixe la valeur marchande, soit fait par un procédé uniforme, au moyen d'un dissolvant unique ; celui-ci semble devoir être choisi parmi les éthers de pétrole ; l'éther éthylique, la benzine, le sul-

fure de carbone et le tétrachlorure de carbone semblent devoir être écartés.

SECTION V. — SUCRERIE.

Cette section avait un programme extrêmement chargé ; aussi n'a-t-elle terminé ses travaux que ce matin. Ceux qui ont pu suivre ses discussions, et ils sont nombreux, ont assisté à un véritable cours de sucrerie fait par une élite de conférenciers.

MM. Vivien-Manoury, Horsin Déon, Rogot, Pellet, Ventre-Pacha, Strohmer, Sachs, Schell, Slasski en ont tour à tour présidé les séances, sous la direction de M. Gallois.

La diffusion et son contrôle a donné lieu à trois rapports de MM. Vivien, Naudet et Lallemand.

La carbonatation continue (Naudet), la sulfitation (Horsin-Déon, Aulard), l'épuration par la baryte (Aulard), par le sulfure de baryum (Segay). par l'électrolyse (Aulard), le raffinage (Aulard), l'utilisation des mélasses comme combustible en sucrerie de cannes (Manoury), l'évaporation (Saillard), ont rempli plusieurs séances, au cours desquelles les progrès récemment réalisés dans les différentes phases de la fabrication du sucre ont été passés en revue.

MM. Pellat, Pellet, Aulard, Claassen, Strohmer, Sachs, Audrlik, Ventre-Pacha, Weisberg, Saillard, Powloski, Fradiss, ont apporté d'utiles contributions au contrôle chimique de la fabrication.

La section a émis les quatre vœux suivants :

1° Il y a une véritable campagne à entreprendre pour amener la réforme du régime fiscal du sucre et de ses dérivés. Pour la faire aboutir, les seuls efforts des physiologistes et des agronomes seraient insuffisants. Il faut que l'opinion publique s'y associe.

La question est si importante pour les cultivateurs, les éleveurs et les consommateurs, qu'on ne peut douter qu'éclairés par la science sur les bienfaits de la réforme, tous ceux qui ont souci du progrès auront à cœur d'en hâter l'avènement par leurs revendications auprès des pouvoirs publics.

Ce vœu a déjà été exprimé par le Congrès de l'alimentation rationnelle du bétail en 1899.

A la suite du rapport de M. Strohmer sur l'analyse des graines de betteraves, la section a voté la résolution suivante :

2° Attendu que les normes et méthodes actuellement en usage pour déterminer la valeur de la graine de betteraves comprennent différents défauts de nature à faire du tort au producteur et à l'acheteur, attendu que, d'autre part, la question de la détermination des germes malades, en vue d'apprécier la valeur de la graine de betteraves, ne peut être considérée jusqu'à présent comme complètement étudiée, la section V du quatrième Congrès international de chimie appliquée prie le président de ce Congrès d'instituer une Commission internationale qui aura à étudier ces questions, présentera un rapport au prochain Congrès et formulera des décisions définitives.

Cette Commission pourrait comprendre, pour chaque pays, deux représentants du contrôle des semences, deux représentants des producteurs de graines et deux représentants des fabricants de sucre.

3° A la suite de la communication de M. Sachs sur le contrôle chi-

mique en sucrerie, la section V a exprimé l'avis que, pour le moment, le procédé élaboré par M. Sachs, pour contrôler le travail des fabriques de sucre, est le meilleur et que son application générale est recommandable pour le contrôle dans toutes les sucreries.

4° Proposition de M. Lindet, après la discussion qui a suivi la communication de M. Pellat sur l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du sucre :

Les membres français réunis à la section V rappellent que la Commission d'unification des méthodes d'analyse auprès du Ministère des Finances a adopté, comme poids normal du saccharimètre, le chiffre 16 gr. 29, indiqué déjà par le deuxième Congrès international de chimie appliquée, au lieu de 16 gr. 19 employé jusqu'ici, et émettent le vœu que l'administration française adopte le plus rapidement possible le chiffre de 16 gr. 29.

(*A suivre.*)

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'or et de l'argent dans les lingots de cuivre. — M. W. RANDOLPH VAN LIEW (*Engin. and mining Journ.*, 1900, p. 469).— L'auteur présente, dans ce travail, les résultats d'une série de recherches destinées à faire connaître les causes des pertes d'or et d'argent dans les méthodes actuelles et l'influence des gaz produits par AzO^3H, dans la dissolution du cuivre, et il propose, enfin, une nouvelle méthode offrant des garanties d'exactitude beaucoup plus grandes.

Les deux méthodes actuellement suivies, pour la détermination de l'or et de l'argent dans les cuivres marchands, sont :

1° Méthode par scorification.

2° Méthode combinée, par voie humide et scorification.

Cette dernière est généralement la plus employée.

L'auteur a donc examiné les différents points suivants :

1° Influence de la nature des coupelles sur les pertes en argent ;

2° Influence du mode de calcination du filtre et du précipité du chlorure d'argent, sur les pertes en argent ;

3° Influence d'un excès de chlorure de sodium, en présence d'AzO^3H, sur la dissolution de l'or ;

4° Influence des différents gaz produits pendant l'attaque du cuivre sur la dissolution de l'or ;

5° Influence de la température de l'expérience sur la dissolution de l'or.

Il est arrivé aux conclusions suivantes : qu'un excès de chlorure de sodium n'exerce aucune influence sur la quantité d'or qui peut être entraîné par dissolution ; que Az^2O^3, AzO^2, AzO, en solution nitrique, chaude ou froide, ne produisent aucune perte

par l'ammoniaque ; elle est ensuite étendue à 150 cc. et chauffée dans une capsule au bain-marie ; on ajoute à la liqueur chaude une solution de phosphate d'ammoniaque (10 parties de phosphate d'ammoniaque pour 1 partie de zinc) ; le précipité amorphe qui se sépare, d'abord, se transforme bientôt en une poudre cristalline, qui est du phosphate double de zinc et d'ammoniaque ; une forte proportion de sels ammoniacaux hâte la formation du précipité cristallin ; on continue à chauffer pendant 1/4 d'heure au bain-marie ; puis on laisse refroidir ; on attend pendant 1/2 heure environ, avant de filtrer le précipité; après l'avoir recueilli sur un filtre, on le lave à l'aide d'une solution chaude à 1 p. 100 de phosphate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus de sels étrangers (chlorure, etc.) ; puis, on achève le lavage à l'alcool ou à l'eau froide ; on sèche le précipité vers 100 — 105 degrés, et on le pèse, soit à l'état de phosphate double de zinc et d'ammoniaque ($ZnAzH^4PhO^4$), soit à l'état de pyrophosphate de zinc ($Zn^2Ph^2O^7$), en s'entourant des précautions indiquées par l'auteur ; le phosphate double, placé dans un petit creuset de Gooch, est chauffé, d'abord, très légèrement, pour permettre à l'ammoniaque et à la vapeur d'eau de se dégager (si l'on chauffait trop fort, il se produirait une réduction du pyrophosphate, due à la décomposition de l'ammoniaque en ses éléments ; cette décomposition commence à 500 degrés) ; lorsque l'ammoniaque et l'eau ont été chassés, on couvre le creuset et on chauffe plus fortement au bec Bunsen. L'opération ne demande que très peu de temps. Le pyrophosphate ainsi obtenu, doit être d'un blanc très pur ; une légère teinte grise indiquerait qu'il y a eu réduction. On redissout la matière calcinée une première fois dans l'acide nitrique dilué ; puis, après calcination, on pèse de nouveau. J. W.

Dosage électrolytique du zinc. — M. H. PAWECK (*Chemical News*, février 1900, p. 54). — Pour déterminer le zinc électrolytiquement, l'auteur a adopté la méthode suivante : la cathode est formée de un ou de deux disques de cuivre en feuille de 6 centimètres de diamètre, suspendus par un fil de cuivre de 10 centimètres de long et de 1 millimètre de diamètre ; ce fil est attaché au centre des disques. Lorsqu'on opère avec deux disques, ceux-ci doivent être séparés l'un de l'autre d'environ 12 millimètres. L'épaisseur de ceux-ci doit être de 1/2 millimètre. Après avoir fixé le ou les disques au fil de cuivre, on doit les nettoyer en les frottant avec de la craie humide ; ils sont ensuite lavés avec de l'eau et plongés un instant dans SO^4H^2 dilué.

La cathode est ensuite amalgamée électrolytiquement une fois pour toutes ; pour cela, on la suspend dans un bain contenant environ 0 gr. 6 de bichlorure de mercure et 3 à 5 cc. d'AzO^3H concentré pour 200 cc. d'eau. En une heure, avec un courant

de 0,1 à 0,2 ampère, on obtient un dépôt suffisant de mercure sur la cathode. Une fois amalgamée de la sorte, celle-ci est lavée avec HCl dilué, puis avec de l'eau, puis avec de l'alcool, et finalement avec de l'éther ; on la sèche et on la place dans un exsiccateur.

L'anode est formée par une feuille de platine perforée.

Le dépôt électrolytique du zinc peut s'obtenir en solution acide ou en solution alcaline.

L'auteur donne les résultats obtenus par un grand nombre d'expériences, pour montrer l'exactitude de la méthode. Dans celles-ci, la solution soumise à l'électrolyse avait un volume de 200 cc. et contenait :

En solution alcaline, de 0 gr. 16 à 0 gr. 51 de zinc à l'état de sulfate ; 7 à 12 gr. de sel de seignette ; 5 à 8 gr. de potasse ou de soude.

En solution acide, de 0 gr. 23 à 0 gr. 31 de zinc à l'état de sulfate ; 14 gr. de sulfate alcalin ; 3 à 5 gouttes de SO^4H^2 concentré.

La force électromotrice employée doit être de 3 volts 6.

Lorsque l'électrolyse est terminée, la cathode est lavée à l'eau distillée, à l'alcool et à l'éther, séchée à une basse température, puis pesée. Le dépôt de zinc peut être aisément redissous dans HCl de moyenne concentration. H. C.

Inexactitude du procédé classique employé pour le dosage de l'acide sulfurique libre et combiné. — M. VAN ENGELEN (*Bulletin de l'Association belge des chimistes*, mai 1900). — Dans l'analyse des vins et des vinaigres, parfois aussi, au cours d'une recherche toxicologique, on a l'occasion de doser SO^4H^2 libre et combiné.

A cet effet, on commence par doser SO^4H^2 total dans le liquide à essayer ; on évapore ensuite en consistance sirupeuse un certain nombre de cc. de ce liquide ; on traite l'extrait refroidi par l'alcool fort, qui précipite les sulfates minéraux, tout en dissolvant SO^4H^2 libre (on sait également que l'alcool dédouble les bisulfates en sulfates neutres insolubles et en SO^4H^2 qui entre en solution dans l'alcool) ; on reprend l'extrait deux ou trois fois par l'alcool fort ; on étend d'eau les liqueurs alcooliques réunies ; on les porte à l'ébullition, afin de chasser l'alcool et de décomposer l'acide sulfo-éthylique qui a pu se former ; on dose ensuite SO^4H^2 à l'aide du chlorure de baryum.

M. Van Engelen s'est demandé si ce procédé permet de retrouver la totalité de SO^4H^2 libre.

A cet effet, il a préparé un certain volume d'une solution renfermant 0 gr. 4738 de SO^4H^2 libre et 0 gr. 4986 de sulfate de potasse, dont la pureté avait été vérifiée; il a soumis le mélange au procédé habituel ci-dessus indiqué; il a obtenu, dans l'opération consistant à doser SO^4H^2 libre, un précipité de sulfate de baryte

pèsant 0 gr. 893 dans une expérience et 0 gr. 917 dans une deuxième, ce qui correspond à 0 gr. 375 et 0 gr. 385 de SO^4H^2, au lieu de 0 gr. 4738.

Il a dosé ensuite SO^4H^2 du sulfate de potasse ; il a obtenu 0 gr. 899 de sulfate de baryte dans une expérience, et 0 gr. 871 dans une deuxième, ce qui correspond à 0 gr. 672 et 0 gr. 651 de sulfate de potasse, au lieu de 0 gr. 4986.

Ces chiffres montrent que, par le traitement habituel, on n'enlève pas la totalité de SO^4H^2 libre, et qu'une notable partie de cet acide est retenue à l'état de bisulfate.

Ferricyanure de potassium, réactif des composés phénoliques. — M. G. CANDUSSIO (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1900, p. 197.) — Ce réactif est une solution à 1 p. 100 de ferricyanure de potassium, additionnée de 10 à 20 pour 100 d'ammoniaque pure et surtout exempte de fer. Le phénol et le gaïacol du commerce donnent un précipité brun ; le thymol et la morphine, un précipité blanc jaunâtre ; le gaïacol synthétique, un précité jaune ; le naphtol α donne une coloration violet-noir ; le salicylate de soude, la vanilline, la phloroglucine, une coloration jaune. Ces réactions sont altérées par les agents réducteurs, (phosphite et hypophosphite de soude, formaldéhyde, sulfite de soude, etc.) A. D.

Recherche et dosage de la vapeur de mercure dans l'air. — M. KUNKEL (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1899, p. 56).— Quand on dose le mercure contenu dans l'air à l'état de vapeurs par la méthode usuelle, c'est-à-dire en faisant passer l'air sur une feuille d'or, tout le mercure n'est pas précipité. L'auteur l'a prouvé, en faisant passer, après l'opération, les vapeurs dans un tube rempli d'acide nitrique.

Il recommande la méthode suivante : Dans un tube de verre sec, de 2 à 3 millimètres de diamètre, on met quelques grains d'iode, et on y fait passer lentement l'air à analyser (de 50 à 100 litres) ; la réaction est si nette, qu'on peut encore reconnaître à l'œil nu 1/100 de milligr. de mercure, par la coloration rouge de l'iodure mercurique formé ; celui-ci est lavé avec quelques gouttes d'iodure de potassium ; on filtre rapidement pour séparer l'iode en excès non dissous ; on ajoute de la lessive de soude au filtratum pour combiner l'iode libre ; puis on fait passer un fort courant d'hydrogène sulfuré ; la quantité de mercure est déterminée par voie colorimétrique, par comparaison avec une solution de sublimé traitée de la même façon par l'hydrogène sulfuré. C. F.

Préparation du nitrite double de sodium et de cobalt et son emploi dans le dosage de la potasse. — M. E. BULMANN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 284). — Après

avoir fait l'historique du procédé, de M. de Koninck et en avoir démontré les avantages, l'auteur insiste sur la nécessité d'avoir à sa disposition un réactif d'une grande pureté ; il conseille de le préparer de la façon suivante : on dissout 150 gr. de nitrite de sodium dans 150 cc. d'eau chaude ; lorsque le liquide a atteint la température de 40 à 50 degrés et qu'il s'est déjà formé des cristaux de nitrite de sodium, on ajoute 50 gr. de nitrate de cobalt en cristaux et peu à peu 50 cc. d'acide acétique à 50 p. 100. On a soin, pour hâter la dissolution, d'agiter vigoureusement le mélange et l'on fait passer dans le liquide, pendant une demi-heure, un fort courant d'air. Il se produit alors un précipité brun assez abondant, qui se dépose au bout de 2 heures ; on filtre en décantant, et, lorsque tout le liquide clair est passé, on jette le précipité sur le filtre ; on redissout le précipité brun (qui se compose en majeure partie de nitrite double de sodium et de cobalt et d'un peu de nitrite double de potassium et de cobalt) dans 50 cc. d'eau entre 70 et 80 degrés ; on filtre de nouveau et l'on réunit le liquide à la solution claire primitivement obtenue ; on a ainsi environ 300 cc. de liquide ; on ajoute 250 cc. d'alcool à 96° ; cette addition se fait petit à petit et en agitant constamment le liquide ; on évite ainsi la formation d'un précipité trop pulvérulent ; au bout de quelques heures, la matière s'est déposée au fond du vase ; on filtre et on enlève les dernières traces de liquide à la trompe ; on lave à quatre reprises différentes avec 25 cc. d'alcool et, à deux reprises, avec 25 cc. d'éther ; puis on sèche à l'air ; on a ainsi de 50 à 53 gr. de nitrite double, lequel se présente sous forme d'une poudre jaune cristalline. Le rendement est d'environ 75 p. 100 du rendement théorique.

Lorsqu'on ajoute quelques cc. d'une solution concentrée de ce nitrite double à une solution même très étendue d'un sel de potassium, on obtient un précipité jaune de nitrite double de potassium et de cobalt. Lorsque la liqueur à examiner ne renferme que des traces d'un sel de potasse, il peut arriver que le précipité ne se forme pas immédiatement ; un léger frottement contre les parois du verre, avec un agitateur, le fera apparaître.

Dans la pratique, on opère comme suit : dissoudre de 0 gr. 3 à 0 gr. 5 environ de nitrite double dans 2 à 3 cc. d'eau froide et ajouter cette solution au liquide à analyser également froid ; la réaction acquiert son maximum de sensibilité en présence des chlorures, des nitrates et des sulfates de potassium et de sodium. Il faut éviter la présence de l'acide phosphorique. En général, la réaction s'effectue d'une manière satisfaisante, en présence de petites quantités d'acide acétique, de carbonates alcalins, de sels de magnésie ou de chaux ; mais il faut écarter absolument les acides minéraux libres et les alcalis caustiques.

Le réactif se décompose rapidement lorsqu'il est en solution ; la nécessité s'impose donc de le conserver en poudre et à l'abri

de l'humidité. L'emploi de ce produit pour l'analyse se généralise de plus en plus. J. W.

Dosage volumétrique du manganèse dans les manganates à l'aide de solutions alcalines d'acide arsénieux. — M. REICHARD (*Chem. Zeit.*, 1899, p. 801). — L'acide manganeux se décompose à froid sous l'influence d'une solution alcaline d'acide arsénieux ; dans les solutions aqueuses, même concentrées, il faut chauffer vers 50 degrés. Cette réaction peut être utilisée pour le dosage du manganèse dans les manganates, la décomposition se faisant d'après la formule $4KMnO^4 + 5As^2O^3 = 5As^2O^5 + 2K^2O + 4MnO$; par suite, 5 molécules d'acide arsénieux équivalent à 4 atomes de manganèse métallique.

G. S.

Détermination rapide de petites quantités de cuivre dans les scories. — M. CH. F. SHELBY (*Engineer and mining Journ.*). — 5 gr. de scorie pulvérisée sont introduits dans une capsule de porcelaine, humectés avec 2 ou 3 cc. d'eau, et agités pendant qu'on ajoute 10 cc. d'HCl concentré et 1 cc. d'AzO^3H.

On chauffe jusqu'à déshydratation complète de la silice gélatineuse ; on laisse refroidir ; puis, on chauffe de nouveau avec 10 à 15 cc. d'HCl concentré ; on fait bouillir, on dilue et on filtre, en lavant plusieurs fois par décantation.

On ajoute au filtratum (environ 150 cc.) une quantité suffisante d'une solution saturée d'hyposulfite de soude, pour réduire le fer à l'état ferreux, et on introduit dans la solution un morceau de feuille de zinc enroulé. Il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré et, en 30 secondes environ, le cuivre est précipité sous forme de Cu^2S.

On laisse le zinc se dissoudre entièrement, puis on filtre le sulfure de cuivre, et on le lave.

On introduit le filtre et son contenu dans un vase conique; on ajoute 5 cc. d'AzO^3H, un peu d'eau, et on chauffe jusqu'à dissolution complète; on laisse refroidir; on rend ammoniacal; on filtre et on lave, de manière à obtenir 60 à 75 cc. de liqueur.

Après refroidissement, on titre au cyanure de potassium.

Le sulfure de cuivre ainsi obtenu est plus facilement soluble dans AzO^3H que celui obtenu par précipitation à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré provenant d'un générateur quelconque.

Il est nécessaire d'éviter l'emploi d'un trop grand excès d'hyposulfite ; on doit en ajouter simplement jusqu'à décoloration de la liqueur. P. T.

Acide salicylique dans les vins. — M. L. ZANARDI (*Ann. Soc. chim. Milan*, 1899, p. 134). — La présence des acides gallique et tannique dans un liquide ne permettant pas de

déceler d'une façon indiscutable l'existence simultanée de l'acide salicylique, voici une modification à la méthode habituelle : 100 cc. de vin, préalablement acidulés par quelques gouttes de SO^4H^2, sont agités avec 50 cc. d'un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole ; on agite modérément à plusieurs reprises, en évitant d'émulsionner le liquide ; on décante ; on répète le lavage deux ou trois fois, en employant chaque fois 50 cc. de dissolvant ; les liquides éthérés sont alors évaporés à siccité au bain-marie ; le résidu est repris par 25 cc. d'eau additionnée de quelques cc. de solution d'azotate d'argent ammoniacal ; l'acide gallique, le tannin et les autres substances analogues sont oxydés lentement à froid, plus rapidement à chaud, avec formation d'un précipité brun d'oxyde d'argent et d'argent réduit ; le liquide prend une coloration rose ou rouge brun ; l'acide salicylique n'est pas attaqué ; le liquide étant alors acidulé par SO^4H^2 et traité par le mélange d'éther de pétrole et d'éther, le dissolvant entraîne l'acide salicylique, qu'on reconnaît par la coloration violette qu'il communique à la solution de perchlorure de fer.

A. D.

Dosage de l'ammoniaque. — M. WINKLER (*Chem. Zeit.*, 1899, p. 541). — L'auteur dit que la méthode colorimétrique recommandée n'est praticable qu'avec un réactif de Nessler de composition déterminée. Le réactif préparé au moyen du chlorure de mercure contient du chlorure de potassium, qui diminue considérablement la sensibilité du réactif et donne, au lieu de la coloration, un précipité jaune pâle, même en présence de beaucoup de sel de Seignette, de sorte que la comparaison entre les colorations est impossible. Au lieu de chlorure de mercure, on doit employer l'iodure ; voici la composition du réactif employé par l'auteur ; 10 gr. d'iodure de mercure, 5 gr. d'iodure de potassium, 20 gr. de soude et 100 cc. d'eau. L'iodure de mercure est trituré dans un mortier de porcelaine et versé dans un ballon ; puis on ajoute l'iodure de potassium ; on dissout la soude caustique dans l'eau et on l'ajoute en refroidissant ; on laisse la solution s'éclaircir par le repos, et on la conserve à l'obscurité ; si l'eau à analyser est tellement dure qu'elle donne un précipité avec le sel de Seignette, on doit la diluer avec de l'eau exempte d'ammoniaque.

C. F.

Un nouvel indicateur. — M. J. FORMANEK. (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 99). — Ce nouvel indicateur est constitué par une matière colorante connue sous le nom de *vert d'alizarine B.*; il sert aussi bien pour les titrages alcalimétriques que pour les titrages acidimétriques.

Cette matière colorante appartient aux groupes des oxazines et des thiazines ; elle est constituée par une poudre d'un noir verdâ-

tre, qui est assez facilement soluble dans l'eau, en donnant une solution de couleur vert sale. L'alcool dissout également cette matière colorante, mais plus difficilement que l'eau, et donne une solution rouge clair.

Par les acides, la solution aqueuse verte devient rouge carmin, et cette coloration est ramenée au vert par les alcalis. On peut même préparer du papier coloré, soit avec la solution verte, soit avec la solution rouge, et l'utiliser comme le papier de tournesol. C. F.

Bétuline, nouveau colorant végétal. — M. REICHARDT (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1899, p. 330). — En faisant bouillir la racine de *Betula alba* avec un alcali, on obtient, après filtration, un liquide rouge foncé, qui donne un précipité par HCl. Ce précipité, lavé et séché, se présente sous forme d'une poudre rouge brun, d'une odeur de cuir, d'une saveur légèrement amère, qui constitue la *Bétuline*. En triturant dans un mortier de porcelaine 0 gr. 5 de bétuline avec 5 gr. d'alcool à 90°, additionné de quelques gouttes de glycérine, on obtient une solution qui, diluée avec 20 gr. d'eau distillée, donne un liquide d'une couleur rouge sombre. L'alcool rend la coloration plus stable ; une petite quantité d'alcali augmente l'intensité de la coloration ; les acides la diminuent et, dans la solution diluée, séparent la matière colorante. Avec AzO^3H, la matière colorante est précipitée en rouge violet ; la solution alcoolique prend la même couleur. Les acides organiques ne précipitent pas la matière colorante. Les solutions aqueuses de sulfate de quinine et d'acétate de plomb la séparent. Le perchlorure de fer se colore en vert-noir. A. D.

Procédé facile pour la détermination des alcaloïdes salifiables. — M. H. M. GORDIN (*Berichte d. deuts. chem. Ges.*, 1899, p. 2871). — Lorsqu'on ajoute, à une solution aqueuse d'un alcaloïde, un acide libre, et qu'on détermine la précipitation de l'alcaloïde par l'iodure de potassium ou par l'iodure double de mercure et de potassium, le précipité formé contient une proportion d'acide équivalente à l'alcaloïde. De même, lorsqu'on dissout un alcaloïde dans un volume déterminé d'acide normal en excès et qu'on opère la précipitation par un des moyens indiqués ci-dessus, on peut, après avoir étendu d'eau, titrer l'acide libre par la potasse en présence de la phtaléine du phénol. Par différence avec l'acide employé, on a l'acide combiné à l'alcaloïde.

Connaissant le poids moléculaire de ce dernier, et sachant qu'il est combiné à une quantité équivalente d'acide, une simple proportion permet de calculer le poids de l'alcaloïde combiné. La précipitation des alcaloïdes par les sels ci dessus indiqués n'est pas absolument complète, mais, en pratique, elle est tout à fait suffisante.

Dans les essais, on se sert de solutions d'HCl N/20 et de potasse N/20 ; les deux solutions doivent se correspondre parfaitement ; on pèse 0 gr. 2 de morphine chimiquement pure, déshydratée à 120 degrés ; on l'introduit dans un flacon gradué de 100 cc.; on ajoute 30 cc. d'HCl titré, et l'on ajoute par petites portions, en ayant soin d'agiter chaque fois, une solution d'iodure de potassium ioduré (10 gr. d'iode, 15 gr. d'iodure de potassium par litre), jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précicité ; on étend à 100 cc. ; on bouche, et l'on agite jusqu'à ce que le précipité soit déposé ; le liquide rouge devra être bien transparent ; on filtre ; on décolore 50 cc. du liquide filtré à l'aide de quelques gouttes d'une solution à 10 p. 100 d'hyposulfite de soude, et on titre par la potasse, après addition de phtaléine du phénol.

1 cc.	d'acide N/20	=	0.0137	de morphine anhydre.
1 cc.	»	=	0.0184	d'hydrastine.
1 cc.	»	=	0.0160	de strychnine.
1 cc.	»	=	0.0102	de caféine (cristallisée).
1 cc.	»	=	0.0139	d'atropine.
1 cc.	»	=	0.0146	de cocaïne.

Dans le dosage de la caféine, il faut prendre 50 cc. d'acide titré. Pour les autres alcaloïdes, 30 cc. suffisent.

La berbérine et la colchicine ne peuvent se doser par ce procédé. J. W.

Dosage de l'alcool en présence de l'éther de pétrole. — M. DROOP RICHMOND (*The Analyst*, 1899, p. 201). — On agite 20 cc. du mélange avec 25 cc. d'eau saturée d'éther, et on note le volume de la couche éthérée (A). On laisse s'écouler la couche aqueuse, et on agite la couche éthérée une deuxième fois avec 25 cc. d'eau saturée d'éther ; on note le volume de la couche éthérée (B). Dans ces conditions, $2A - B$ représente le volume d'éther et d'éther de pétrole et $(20 + B - 2A) \times 5$ représente la proportion d'alcool (en volume).

Pour doser l'éther de pétrole, on prépare un mélange de 20 cc. de SO^4H^2 à 90 p. 100 et 20 cc. d'acide acétique cristallisable, et on refroidit ; on verse dans une burette 10 cc. de la liqueur à examiner (ou de couche éthérée après dosage de l'alcool), et on ajoute peu à peu le mélange acide, en agitant vivement après chaque addition. Après séparation, on mesure le volume de la couche d'éther de pétrole. G. S.

Huile de maïs dans l'huile de coton. — MM. G. MORPURGO et A. GŒTRI (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1899, p. 358). — Les germes de maïs renferment 20 p. 100 d'une huile jaune doré, préparée en Amérique sur une vaste échelle. Entre autres emplois, cette huile servirait à abaisser le point de congélation de l'huile de coton.

Deux échantillons d'huile de maïs ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Indice de réfraction (Zeis-Wollny à 25 degrés)	71.25 —	70.00
— de saponification	188.11 —	180.82
— d'iode	147.60 —	124.50
— d'acétyle	20.54 / 20.02 —	22.75
— d'iode des acides gras	151.40 —	130.20
Degré thermique (Maumené). . .	73 degrés 5 —	72 degrés 0
Point de fusion des acides gras . .	18 degrés —	20 degrés.

L'huile de coton diffère surtout de l'huile de maïs par l'indice d'iode et le point de fusion des acides gras. L'indice d'iode, dans un mélange des deux huiles, augmente proportionnellement à la quantité d'huile de maïs ajoutée, tandis qu'au contraire, le point de fusion des acides gras s'abaisse.

Les mélanges suivants ont donné :

	Indice d'iode	Point de fusion
1 de coton pour 1 de maïs . . .	115.70	31°—32
2 — 1 — . . .	111.205	34°—34°5
1 — 2 — . . .	118.30	29°—30°
3 — 1 — . . .	110.80	35°—36°
4 — 1 — . . .	107.40	

Des chiffres obtenus, il résulte que l'addition de 25 p. 100 d'huile de maïs à l'huile de coton n'altère ni l'indice d'iode ni le point de fusion des acides gras, au point de permettre de conclure à une falsification.

La fraude ne paraît pas rémunératrice, puisque l'huile de maïs est plus chère que l'huile de coton, mais, le point de congélation de l'huile de coton étant abaissé, la valeur de cette huile augmente.

La présence de l'huile de coton est facile à déceler dans l'huile de maïs. La réaction de Becchi se produit avec 10 p. 100 d'huile de coton.

Les caractères organoleptiques ne sont pas nets, parce que l'huile de coton, préparée avec des graines chauffées, présente une odeur et une saveur rappelant l'huile de maïs et que, d'autre part, l'huile de maïs récente et préparée avec soin est presque inodore.

Un mélange à parties égales d'huile et d'éther donne, par agitation avec 5 volumes d'alcool à 95°, une émulsion qui laisse peu à peu déposer l'huile. Le liquide éthéro-alcoolique, filtré et évaporé au bain-marie, donne un résidu à odeur de *polenta* dans le cas où l'huile de maïs existe en quantité notable. Cette réaction a une valeur relative, si l'huile de maïs est récente.

BIBLIOGRAPHIE

Recherches rétrospectives sur l'art de la distillation, par J. Dujardin ; 1 vol. de 236 pages, illustré de nombreuses gravures. — Chez l'auteur, 24, rue Pavée, Paris. — Voici un livre qui intéressera vivement tous ceux qui compulsent avec plaisir les ouvrages anciens et y cherchent l'origine de nos connaissances actuelles. M. Dujardin a réuni un grand nombre d'anciens documents, vieux ouvrages des xve et xvie siècles, gravures, anciens appareils, relatifs au vin, à la distillation et à l'alcool. Il en a formé une collection du plus grand intérêt, et il s'est proposé, dans l'ouvrage actuel, d'en présenter en quelque sorte la quintessence.

L'auteur avoue modestement, dans sa préface, qu'il n'y a rien dans ce livre qui lui soit personnel. Sans doute, il se borne presque uniquement à citer ses auteurs, mais il fait cependant œuvre personnelle en extrayant de cette masse de documents anciens les parties les plus intéressantes et en les groupant pour nous en montrer la suite logique.

« En réunissant tous ces documents, dit-il, nous n'avons pas eu l'intention de publier une étude scientifique, mais de parler très simplement aux yeux de ceux qui voudront bien feuilleter notre ouvrage, en leur montrant surtout l'histoire de l'alcool par la bibliographie et par l'image. »

Aussi, l'illustration joue-t-elle un grand rôle dans ce livre. M. Dujardin y a reproduit un grand nombre de vieilles gravures et de figures extraites d'anciens ouvrages. On y voit défiler les formes les plus variées et les plus bizarres d'appareils distillatoires.

Voici comment l'ouvrage est divisé : l'histoire du vin ; les origines de l'alcool ; la distillation par les Egyptiens et les alchimistes grecs ; la distillation chez les Arabes et d'après les manuscrits syriaques ; la distillation au moyen âge et les alchimistes ; la distillation aux xvie et xviie siècles ; les vases distillatoires aux xve et xvie siècles ; la corporation des distillateurs-limonadiers ; l'analyse des principaux ouvrages sur la distillation de 1550 à 1850. L'ouvrage se termine par l'historique de l'alcoométrie.

Les lecteurs de cet ouvrage verront donc défiler devant eux toute l'histoire de la distillation ; félicitons M. Dujardin d'avoir su la leur présenter d'une manière si complète et si attrayante.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 24 avril au 14 mai 1900 (1).

299.616. — 24 avril 1900. — **Martin.** — Perfectionnement apporté à la fabrication de la baryte caustique anhydre.

299.919. — 1er mai 1900. — **Fitch.** — Fabrication d'un nouveau produit détersif.

300.114. — 8 mai 1900. — **Société L. Durand, Huguenin et Cie.** — Procédé pour la fabrication de gallocyanines sulfoniques.

300.287. — 21 avril 1900. — **Société Farbwerk, Mühlheim. Vorm. A. Leonhardt et Co.** — Production d'acide phénylglyciné ocarboxylique et de ses dérivés.

300.303. — 14 mai 1900. — **Société C. F. Boehringer et Söhne** — Procédé de préparation des acides oxyphényltartroniques.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Erratum. — Dans une note sur le *dosage volumétrique de l'acide borique*, publiée dans le no du 15 août, page 293, ligne 26, il faut lire 0,738 de borax, au lieu de 0,475.

Page 294, lignes 15 et suivantes, rectifier de la manière suivante le mode opératoire pour l'analyse d'un mélange d'acide borique libre et de borax :

On verse dans la solution un excès d'acide sulfurique titré, dont on mesure exactement le volume, et on ajoute de la soude titrée, en présence du salicylate ferrique, jusqu'au virage jaune-garance ; on lit sur la burette le nombre de cc. ajoutés ; on a ainsi le volume de soude nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique non combiné à la soude de borax ; par différence avec le volume d'acide primitivement ajouté, on a l'acide combiné à la soude du borax ; on en déduit, par le calcul, la proportion de borate de soude et d'acide borique combiné.

D'autre part, on titre l'acide borique total.

Par différence, on a l'acide borique libre.

Il est nécessaire, dans tous ces essais, d'opérer sur un petit volume de liquide.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du plomb dans la galène

Par M. WILLENZ.

Tout récemment (1), M. Georges Guéroult a publié une note sur le dosage du plomb dans les minerais cupro-plombifères, à gangue calcaire.

L'auteur y dit avec infiniment de raison que les méthodes par voie sèche ne sont pas applicables à ces minerais riches en cuivre, parce qu'il est impossible d'obtenir le culot de plomb entièrement exempt de cuivre. Mais je ne puis pas partager sa manière de voir, en ce qui concerne l'impossibilité de doser le plomb, à l'état de sulfate, lorsque la gangue est calcaire. Il est bien vrai que, dans ce cas, on précipite la chaux, en même temps que le plomb, mais, vu la solubilité du sulfate calcique, le dosage du plomb, sous forme de sulfate, ne souffre aucune difficulté.

En prenant certaines précautions, on obtient de très bons résultats, et on me permettra de décrire la méthode exacte et rapide que j'emploie fréquemment, à mon entière satisfaction. Cette méthode n'est pas bien neuve, mais je crois qu'elle est moins connue qu'elle ne mérite, et j'ignore à qui il faut en attribuer la paternité.

Voici la manière dont il faut procéder : on opère sur 1 gr. de minerai très finement pulvérisé, qu'on traite, dans une fiole d'Erlenmeyer, par 10 cc. d'acide nitrique concentré (D = 1,4), et on chauffe au bain-marie bouillant, jusqu'à complète désagrégation, ce qui nécessite ordinairement une demi-heure environ. On ajoute alors 5 à 6 cc. d'acide sulfurique concentré et on chauffe, de préférence à feu nu, jusqu'à apparition de vapeurs d'acide sulfurique. On laisse refroidir un peu ; on ajoute environ 50 cc. d'eau et on chauffe au bain-marie bouillant, pendant 15 à 20 minutes. Après complet refroidissement, on décante sur un filtre, et on lave par décantation, une fois à l'acide sulfurique à 1 p. 100 et trois fois à l'eau froide. On arrose ensuite le résidu, presque entièrement resté dans la fiole de décomposition, par 25 cc. d'une solution d'acétate d'ammoniaque à 33 p. 100 (D = 1.07) ; on rend la liqueur légèrement ammoniacale, et on porte vivement à l'ébul-

(1) *Annales de chimie analytique*, 15 octobre 1900, p. 372.

lition. Dans ces conditions, tout le sulfate plombique se dissout ; on filtre à travers le même filtre qui avait déjà servi, et on recueille la liqueur filtrée dans un petit gobelet. On lave la fiole et le filtre, à trois reprises différentes, avec une solution bouillante d'acétate d'ammoniaque à 5 p.100; on précipite le plomb par l'addition de 5 à 6 cc. d'acide sulfurique concentré, et on abandonne au repos pendant 2 ou 3 heures. Le précipité de sulfate plombique est recueilli sur un filtre et lavé successivement avec de l'eau contenant 1 à 2 p.100 d'acide sulfurique, avec de l'eau alcoolisée et avec de l'alcool fort. On termine le dosage de la manière ordinaire.

Lorsqu'on a affaire à une galène à gangue très calcaire, on observe, au-dessus du précipité de sulfate plombique, une couche de gypse, sous forme de fines aiguilles. Il suffit, dans ce cas, d'éliminer la plus grande quantité possible de liqueur claire surnageante, de traiter par 250 cc. d'eau et 1 à 2 cc. d'acide sulfurique concentré, et de chauffer au bain-marie bouillant, pendant 1 heure à 1 heure 1/2, en agitant fréquemment. Dans ces conditions, tout le sulfate calcique entre en solution, et, après avoir laissé refroidir, on soumet le sulfate plombique pur aux traitements ordinaires.

Lorsque la galène à examiner renferme de l'antimoine, on ajoute quelques grammes d'acide tartrique, ou mieux de sel de Seignette, pour empêcher la précipitation de l'antimoine, sous forme de composé oxygéné (Sb^2O^3, Sb^2O^4 ou Sb^2O^5), par l'acide nitrique.

La solution sulfurique provenant de la filtration du sulfate plombique contient tous les autres métaux. Pour y doser le cuivre, on l'additionne de 10 cc. d'acide sulfurique concentré ; on chauffe à l'ébullition et on traite par une solution bouillante d'hyposulfite sodique. Dans ces conditions, le cuivre est précipité et on l'évalue soit sous forme de sulfure cuivreux ou cuivrique, soit à l'état d'oxyde cuivrique, soit par voie iodométrique (1).

Sur le dosage de l'extrait sec

Par M. Henri Lasne.

J'ai lu souvent, dans les *Annales de chimie analytique,* des discussions relatives à l'obtention de l'extrait sec des vins, urines, etc. Cela m'engage à publier, à cet égard, quelques observations, ainsi que la description d'une méthode qui me réussit très bien.

On sait que l'étuve à 100 degrés a de nombreux inconvénients.

(1) *Annales de chimie analytique,* 15 janvier 1900, p. 2.

Certaines substances organiques perdent, dès cette température, de l'eau de constitution ; d'autres, et en particulier la glycérine, commencent à se volatiliser lentement. Ces causes réunies font qu'on ne peut arriver à un poids constant, et que, par suite, le résultat dépend de la durée du séjour à l'étuve.

L'évaporation dans le vide, à la température ordinaire, telle que l'a indiquée M. Magnier de la Source, est très bonne, mais il faut un temps très long pour obtenir le résultat.

M. Laborde a déjà proposé le vide aidé d'une température de 60 degrés. De mon côté, j'ai vérifié qu'à cette température, il n'y a pas à craindre la volatilisation de la glycérine et qu'on arrive facilement à avoir un poids constant. Je crois donc qu'il serait désirable que ces conditions fussent généralement adoptées.

Si l'on tente de réaliser l'opération dans un petit ballon plongeant dans un bain-marie, on se heurte à deux difficultés : d'abord les soubresauts, puis la condensation, dans le col du ballon, d'une petite quantité d'humidité qu'il est difficile de chasser, cette partie étant moins chauffée. Je suis parvenu à éviter ces inconvénients de la manière suivante : il suffit de faire traverser le ballon par un léger courant gazeux, trop faible pour diminuer la raréfaction d'une manière sensible. L'effet est de produire la vaporisation par la surface et d'entraîner constamment la vapeur d'eau, dont la tension se trouve ainsi réduite, de manière à éviter la condensation. Pour la même raison, la durée de l'opération se trouve de beaucoup diminuée.

Afin de réaliser ces conditions, on étire un tube au chalumeau, après avoir rassemblé un peu de verre, de manière à obtenir un orifice capillaire aussi étroit que possible, voire même à le fermer complètement. On coupe le tube un peu au delà de la pointe capillaire, et on l'use avec une lime fine, jusqu'à mettre cette pointe à nu. On obtient ainsi un trou à peine visible à la loupe et qui suffit à obtenir l'effet voulu. Ce tube, monté sur le ballon relié à la trompe à vide, ne doit faire baisser le mercure que d'un centimètre au plus, suivant qu'on bouche ou qu'on ouvre son extrémité extérieure. Il est assez curieux de voir le jet d'air qui s'en échappe dans le vide se propager sans s'élargir, comme cela aurait lieu dans l'air, et, s'il y a du liquide au fond du ballon, le jet y forme une légère dépression : les molécules d'air sont lancées individuellement comme des projectiles.

On peut monter ce tube sur un bouchon à deux trous. Mais je préfère le souder intérieurement à un autre tube portant un tube soudé latéralement, à la manière d'un flacon de Durand. On a ainsi l'avantage d'employer un bouchon à un seul trou, ce qui facilite une bien meilleure fermeture.

On emploie un petit ballon de 100 à 125 cc., préalablement taré, placé dans un bain-marie, bouché et muni du tube capillaire et d'un tube de dégagement courbé aussi près que possible du bouchon ; on le met en relation avec la trompe à vide, en interposant, si on le veut, un réfrigérant et des flacons laveurs; on chauffe le bain-marie à 35 degrés environ ; puis on élève progressivement la température, de manière toutefois à ne pas produire d'ébullition violente ; lorsque le contenu du ballon est sec, on porte pendant quelque temps la température à 60 degrés; la dessiccation complète est très rapide, cette température étant très supérieure au point d'ébullition.

Si l'on a employé 10 cc. de liquide, l'opération est terminée en moins de 2 heures. Mais on peut, sans difficulté, opérer sur 25 et même 50 cc. Il faut seulement un peu plus de temps.

Les pesées se font en suspendant le ballon par un fil de platine au crochet de la balance.

Le même procédé sert à l'extraction de la glycérine. Il suffit de remplacer le bain-marie par un bain d'air enveloppant le ballon jusqu'au haut du col et fermé par une plaque en deux morceaux portant des échancrures pour le passage du col. On porte le bain d'air à une température de 150 degrés, qu'on maintient pendant une heure et demie, puis on élève cette température à 180 degrés; en deux heures, l'opération est terminée; mais, au lieu d'un courant d'air, on fait traverser le ballon par un courant d'acide carbonique raréfié, pour éviter une oxydation possible.

La glycérine distillée est recueillie dans deux flacons laveurs contenant un peu d'eau ; on transvase dans un ballon jaugé avec les eaux de lavage des flacons et des tubes, et l'on défèque pour enlever quelques matières empyreumatiques ; enfin, on dose, sur une partie aliquote, par les procédés connus, de préférence, à mon avis, par le bichromate.

Qu'il me soit permis de réclamer, en terminant cet article, mes droits de priorité sur la trompe à vide. J'ai inventé cet appareil, qui porte tous les noms, sauf le mien, au commencement de 1873, comme en témoignent un brevet pris en avril et une communication à la Société chimique faite en juin de la même année : elle était, dès lors, telle qu'on la construit aujourd'hui.

Sur l'analyse des briquettes ou agglomérés de houille

Par M. G. A. Le Roy.

La littérature chimique est, à ma connaissance, très pauvre en indications analytiques sur les briquettes de houille. On peut, à

la vérité, employer, pour l'analyse chimique de ces produits, les différentes méthodes usitées pour déterminer les éléments constituants (humidité, cendres, carbone fixe, carbone volatil, hydrocarbures, soufre, etc.) dans les houilles, cokes, anthracites ou autres combustibles. On devra toutefois observer que la température optima, pour le dosage industriel de l'humidité dans les briquettes, devrait, à mon avis, être fixée à 95 degrés, au lieu de 100 et 105 degrés indiqués pour les autres combustibles, à cause de la teneur des briquettes en composés hydrocarbonés très volatils.

Cependant les différentes déterminations analytiques qui viennent d'être énumérées ne tiennent pas compte d'un élément constitutif très important, pour établir une base d'appréciation sur la qualité des briquettes. Je veux parler du brai des goudrons employés comme ciments agglomérants pour constituer les briquettes.

La proportion centésimale de brai contenu dans une briquette donnée permet d'apprécier les qualités de cohésion, de stabilité pendant la combustion de la briquette.

Fig. I

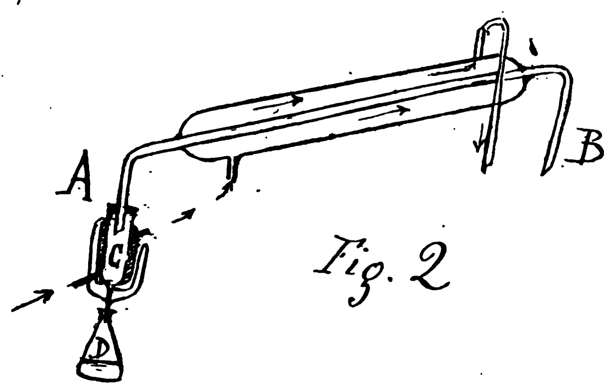
Pour déterminer la proportion centésimale de brai contenu dans les briquettes, je propose, comme méthode de dosage, l'épuisement méthodique, à chaud, par un mélange à volumes égaux de sulfure de carbone et d'éther de pétrole (1). J'ai observé que, pendant l'épuisement méthodique, la poudre de briquette avait tendance à s'agglomérer et à devenir très peu perméable au liquide d'épuisement; je remédie à cet inconvénient en additionnant l'échantillon, avant l'épuisement, de 5 à 10 fois son poids de sable sec pas trop fin.

Pour rendre aussi pratique que possible industriellement l'extraction du brai dans les briquettes soumises à l'analyse, je me suis trouvé amené à introduire une modification dans l'appareil

(1) J'ai essayé successivement différents liquides pour l'extraction, tels que l'éther sulfurique, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc. Le mélange d'éther de pétrole et de sulfure de carbone m'a donné les meilleurs résultats.

à extraction connu sous le nom de tube de Soxhlet (1). La figure 1 permet de comprendre, à première vue, cette modification qui consiste à entourer le tube extracteur d'un manchon réfrigérateur, dans lequel circule un courant d'eau froide pendant l'opération.

Pour faciliter l'opération, je dispose un refrigérant à reflux de façon à pouvoir, sans y rien modifier, le transformer instantanément en réfrigérant à distillation ou en appareil à reflux. Dans la position (A), le réfrigérant fonctionne comme appareil à reflux. Dans la position (B), comme refrigérant distillatoire (fig. 2).



Pour effectuer le dosage du brai dans la briquette, on prélève un poids de 1 à 5 grammes de briquette séchée ; on porphyrise ; on mélange avec le sable ; on place sur un tampon de coton hydrophile ou d'amiante dans le tube d'extraction (C) ; le mélange de sulfure de carbone et d'éther de pétrole est placé en (D) ; on relie le tout au refrigérant dans la position (A) ; on épuise complètement en chauffant le vase (D) (2) ; le tube d'extraction reçoit, dans sa partie réfrigératrice, un courant d'eau froide, qui le refroidit avant de circuler dans le refrigérant ; quand l'épuisement est terminé, on place l'appareil dans la position (B) de distillation, de façon à recueillir la majeure partie du liquide extracteur ; on peut même recueillir de suite ce liquide dans un deuxième appareil tout préparé pour un dosage de contrôle ou un deuxième dosage.

(1) Le tube de Soxhlet m'a paru préférable au tube de Dupré et aux appareils similaires, qui s'échauffent progressivement et agglomèrent la poudre.

(2) L'extraction du brai pourrait se faire à froid par simple filtration au travers de la couche d'échantillon de briquette pulvérisée, mais l'opération est très lente et nécessite l'emploi d'une grande quantité de liquide d'extraction, qu'il est gênant d'avoir à évaporer à la fin de l'opération.

L'extractif, qui s'est condensé dans le vase D, est soumis à l'évaporation à une température de 50 degrés environ, puis pesé. Le poids trouvé représente celui du brai. Le poids de brai ainsi déterminé est, d'après mes dosages, de 8 p. 100 dans les briquettes ou agglomérés de houille normalement constitués.

Sur un nouveau colorant pour vins, et sur la recherche de l'orseille, de la cochenille ammoniacale, du phytolacca et de la betterave rouge dans les vins.

Par M. J. Bellier.

L'abondance de la récolte et les mauvaises conditions dans lesquelles se sont faites les vendanges dans le Midi ont eu pour conséquence la production de nombreux vins très faibles en alcool et très peu colorés ; aussi, les vins colorés artificiellement, qu'on ne rencontrait plus depuis longtemps qu'à titre d'exception, font-ils leur réapparition.

Il y a une quinzaine d'années, on avait généralement recours, pour colorer les vins, aux colorants artificiels : rouge de Bordeaux, rouge solide, fuchsine, sulfofuschine, etc., plus ou moins mélangés de bleu et de jaune.

Tous ces colorants étaient aisément mis en évidence par le réactif acétate mercurique et magnésie que j'ai indiqué à cette époque. Aujourd'hui, ces matières colorantes, trop facilement décelables, paraissent devoir être remplacées par d'autres que le réactif ci-dessus est impuissant à caractériser.

Dernièrement, M. Truchon signalait déjà (1) une matière colorante tricolore, vendue sous le nom de rouge de Toulouse, ne donnant à peu près aucune indication au réactif acétate mercurique et magnésie, ne passant pas dans l'alcool amylique en milieu alcalin et ne paraissant pouvoir être retrouvée que par la teinture en milieu acidulé par l'acide sulfurique.

J'ai eu l'occasion d'examiner un vin coloré artificiellement par un mélange qui paraît avoir une certaine analogie avec la matière colorante mentionnée par M. Truchon, car il se comporte à peu près de même dans les diverses réactions précitées.

La matière colorante artificielle de ce vin peut être mise en évidence par divers procédés, que j'expose plus loin, dont l'un est aussi simple et aussi sensible que le réactif acétate mercurique

(1) *Annales de chimie analytique*, 15 août 1900, p. 292.

et magnésie pour les dérivés du goudron. Bien que ce vin donnât, avec le réactif mercurique, un filtrat incolore et qu'il ne cédât aucune matière colorante à l'alcool amylique après addition d'ammoniaque, il laissait cependant, avec un excès de borax ou d'ammoniaque étendue, une nuance sensiblement rouge, qui indiquait une coloration artificielle.

L'oxyde mercurique naissant, soit par ses propriétés oxydantes, soit par suite d'une trop grande affinité pour certaines matières colorantes, détruit ou retient énergiquement toutes celles d'origine végétale ou animale ; il ne peut donc servir qu'à caractériser les dérivés du goudron. D'autres oxydes métalliques (ceux de plomb, d'étain, de fer) peuvent être utilisés pour caractériser certaines matières colorantes ; mais, en général, en raison de leur faible affinité pour la matière colorante du vin, il faut employer une quantité relativement considérable de ces oxydes pour obtenir un résultat convenable.

Les sels de mercurammonium à l'état naissant, tout en jouissant d'une affinité suffisante pour la matière colorante du vin et pour celle des baies de sureau, d'hièble, d'airelle, de mauve noire, etc., ne se combinent pas avec la cochenille ammoniacale, l'orseille, le phytolacca et la betterave rouge. J'utilise, depuis de nombreuses années, cette réaction pour la recherche de ces matières colorantes.

J'ai soumis le vin en question à cette réaction et à une série d'autres, dans le but de déterminer la nature de la matière colorante étrangère qu'il pouvait contenir. La réaction avec les sels de mercurammonium donnait un filtrat coloré en rouge. Avec l'acétate de plomb et la magnésie en excès, à chaud, il fournissait un filtrat coloré en rouge. Avec le protochlorure d'étain et le carbonate de chaux ou de magnésie en excès, il donnait un filtrat incolore.

Ces divers caractères indiquaient déjà qu'il s'agissait très probablement d'orseille, attendu que la cochenille, le phytolacca et la betterave rouge ne sont pas décolorés par le protochlorure d'étain et un excès de carbonate de chaux.

Je cherchai alors à extraire la matière colorante étrangère dans un état de pureté suffisant pour permettre quelques réactions et notamment la teinture de la laine en bain ammoniacal, l'une des meilleures réactions de l'orseille. J'employai, pour cette extraction, un procédé qui m'a toujours rendu de bons services, car il permet d'obtenir la plupart des matières colorantes artificielles, ainsi que l'orseille, dans un état de pureté presque parfaite. Ce moyen consiste à précipiter le vin par une solution

d'albumine ou par une solution aussi peu ammoniacale que possible de caséine dégraissée ; on filtre ; on lave le précipité et on l'exprime dans du papier buvard, jusqu'à ce que, par une forte pression, il ne cède plus d'eau au buvard. On peut, à la rigueur, laisser sécher le précipité à l'air, mais la dissolution ultérieure de la matière colorante est plus lente.

La laque obtenue est introduite, encore humide, dans un vase fermé avec de l'alcool à 85-87° et contenant 3 à 4 p. 100 d'ammoniaque ordinaire. Peu à peu, la matière colorante se dissout, jamais totalement, mais en grande partie ; il se dissout, en même temps, une petite quantité d'albumine ; on évapore à siccité dans une petite capsule de porcelaine ; on redissout dans l'eau distillée ; on évapore de nouveau à siccité et on épuise par l'alcool pur à 95°.

On arrive au même but, mais moins complètement, en produisant, au sein du vin coloré artificiellement, un abondant précipité de sulfate de baryte, qu'on traite comme la laque albumineuse.

En opérant ainsi sur le vin en question, j'obtins une solution alcoolique d'un beau rouge, et il resta dans la capsule une matière colorante bleue, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans l'eau, qui était colorée en beau bleu franc.

Les essais faits sur les deux matières colorantes obtenues démontrèrent qu'elles présentaient les caractères de l'orseille et du carmin d'indigo.

En raison des faibles quantités sur lesquelles j'avais opéré, il me restait néanmoins quelques doutes.

A ce moment, un de mes amis, négociant en vins à Béziers, m'adressa une faible quantité d'une matière colorante en poudre pour vin, au sujet de laquelle il se fait actuellement, paraît-il, une grande propagande dans les régions méridionales. Elle est présentée comme rouge orseille et ceux qui la proposent ajoutent qu'elle est introuvable à l'analyse.

En projetant quelques parcelles de ce colorant sur un papier à filtrer mouillé, on remarque que certaines particules se dissolvent en rouge violacé, d'autres en rouge tirant sur le ponceau terne, et enfin, d'autres en bleu pur. Ce colorant est donc composé de trois matières différentes. Il se dissout dans l'eau distillée en violacé, virant au rouge vineux par l'acide tartrique. Les procédés usuels de séparation ont échoué, les trois matières colorantes se dissolvant ou se précipitant ensemble.

On peut le décomposer en rouge et bleu par le procédé à l'albumine indiqué plus haut, mais on ne sépare ainsi qu'une petite quantité de bleu. On peut obtenir cette dernière matière colorante pure et en grande quantité par le moyen très simple suivant :

M. Frèhse, sous-directeur du laboratoire municipal de Lyon, a observé qu'en chauffant le produit pendant quelque temps dans un creuset de porcelaine sur une très petite flamme, la matière colorante rouge était décomposée, tandis que le bleu était beaucoup plus résistant à l'action de la chaleur. En opérant avec ménagement, on parvient aisément à détruire tout le rouge, sans altérer le bleu ; il suffit alors de lessiver le produit, pour obtenir une solution bleue foncée, sur laquelle on peut faire les réactions d'identification.

Quels que soient les moyens mis en œuvre, il a été impossible de séparer les deux matières colorantes rouges révélées par l'essai sur papier humide. Je suppose qu'il s'agit de deux matières colorantes de même nature, mais de nuance différente, comme cela s'observe souvent dans les divers types d'orseille.

Les matières colorantes isolées présentent les caractères suivants :

Rouge. — Avec les acides : couleur rouge plus franc, pas de précipité.

Avec les alcalis : couleur violacée rougeâtre, pas de précipité.

Avec la solution de tannin : pas de précipité.

Avec l'ammoniaque et la poudre de zinc : décoloration de la solution, qui reprend sa teinte à l'air.

Avec le chlorure stanneux à chaud ou avec le chlorure stanneux et un excès de carbonate de chaux : décoloration.

Ce colorant teint en rouge en bain ammoniacal.

Ces caractères sont exactement ceux de l'orseille.

Bleu. — Avec les acides : ni précipité, ni changement de nuance.

Avec l'acide azotique : décoloration à chaud.

Avec l'ammoniaque : coloration verdâtre, sans précipité.

Avec les alcalis caustiques : coloration jaunâtre.

Avec l'ammoniaque et la poudre de zinc : décoloration de la solution, qui reprend sa couleur à l'air.

Ce colorant teint en bain acide.

Ces caractères sont exactement ceux du carmin d'indigo.

Il est donc très probable que le colorant en question est composé de deux orseilles de nuance différente et de carmin d'indigo. L'ensemble de ces trois matières colorantes donne une solution qui, acidulée, représente bien la couleur du vin. Ajouté au vin, ce colorant ne se retrouve, ni par l'alcool amylique en solution ammoniacale, ni par le réactif acétate mercurique, et magnésie à moins que la quantité n'en soit très considérable.

C'est évidemment un colorant de cette nature qui existait dans le vin que j'ai eu entre les mains.

Il est certain que, cette anne, on aura fréquemment à examiner des vins ainsi colorés; aussi, ai-je pensé que la publication de la méthode de recherche suivante, qui est applicable, non seulement à l'orseille, mais encore à la cochenille ammoniacale, au phytolacca et à la betterave rouge, rendrait des services aux nombreux chimistes s'occupant d'analyses de vins.

Pour la recherche de ces quatre matières colorantes dans le vin, on prépare, d'abord, le réactif suivant :

Oxyde mercurique........................	5 gr.
Sulfate d'ammoniaque....................	10 —
Ammoniaque à 22°Baumé (D=0,920)........	15 cc.

on fait dissoudre, en ajoutant, au besoin, un peu d'eau distillée, et on complète à 50 cc.

Il est important de ne pas faire le volume complet avant dissolution, autrement il se forme un précipité qui ne se redissout pas. Avec de l'ammoniaque plus faible, on n'obtient pas une dissolution complète.

Pour faire la recherche des colorants, on mesure dans un tube à essai 10 cc. de vin et 1 cc. du réactif ; on agite et on filtre ; avec les vins purs, le filtrat est incolore, jaunâtre ou parfois grisâtre, avec pointe de bleu ou de vert pour les vins très peu acides. Avec les vins colorés artificiellement, le filtrat est plus ou moins coloré en rouge, suivant la quantité de colorant artificiel.

Il est évident que, pour conclure à l'une des matières colorantes ci-dessus mentionnées, on doit, d'abord, s'assurer que le réactif acétate de mercure et magnésie donne un filtrat incolore ou à peine rouge, car la majeure partie des colorants artificiels se retrouvent avec ce réactif, surtout si l'on a soin de chauffer avant filtration.

Avec les vins très acides ou très colorés, il peut arriver que la quantité de 1 cc. de réactif soit insuffisante, mais cela est très rare. On peut, du reste, recommencer un essai, en ajoutant, d'abord, 1 cc., puis goutte à goutte le réactif, jusqu'à ce que la nuance ne change plus par agitation.

Lorsqu'on est en présence de Jacquez, qu'on ajoute du réactif jusqu'à légère odeur ammoniacale, qu'on chauffe vers 50 à 60 degrés et qu'on filtre, on obtient une coloration vert-bleu intense. Cette couleur est caractéristique du vin de Jacquez.

On peut remplacer le réactif ci-dessus par les deux solutions suivantes :

A	Chlorure mercurique..................	10 gr.
	Chlorure d'ammonium................	5 —
	Eau distillée.........................	100 cc.
B	Acide acétique cristallisable...........	10 cc.
	Eau distillée.........................	65 cc.
	Ammoniaque à 22° Baumé (D=0,920)..	25 cc.

On prend 10 cc. de vin, auxquels on ajoute 1 cc. de A ; on agite ; on ajoute alors 1 cc. de B ; on agite de nouveau et on filtre.

La réaction est peut-être un peu plus sensible, mais elle est plus délicate à manier ; il faut que le filtrat soit voisin de la neutralité et on doit ne tenir compte de sa couleur qu'au moment de la filtration, car, à la longue, avec certains vins, il se colore en jaune orangé plus ou moins foncé.

Par les deux procédés, une partie de l'orseille reste dans le précipité. Pour l'extraire, il suffit, lorsque tout le liquide s'est écoulé, de verser sur le filtre un peu d'alcool concentré, qui dissout l'orseille retenue.

Pour rechercher à laquelle des quatre matières colorantes on a affaire, on divise le filtrat en deux parties (celui obtenu par la seconde méthode convient en général mieux) ; dans l'une de ces parties, on ajoute un excès d'un lait de chaux très clair, et, dans l'autre, un excès de magnésie récemment calcinée. On abandonne pendant 1/2 heure, en agitant de temps à autre, puis on ajoute un excès d'acide acétique dans le tube à lait de chaux. Deux cas peuvent se présenter :

1° Le liquide reprend une couleur rouge plus ou moins atténuée ; on est en présence d'orseille ou de cochenille ammoniacale. Pour établir quel est celui de ces deux colorants, on mesure, dans un tube, 10 cc. du vin ; on ajoute 2 à 3 décigrammes de chlorure stanneux et un excès de carbonate de chaux en poudre très fine ; on abandonne pendant 10 minutes à 1/4 d'heure, en agitant souvent, et on filtre :

a) Le filtrat est incolore......... Orseille.
b) Le filtrat est rouge........... Cochenille ammoniacale.

2° Par l'acide acétique, le filtrat avec lait de chaux ne reprend pas sa couleur rouge ; on est en présence de phytolacca ou de betterave rouge.

On ajoute à la partie du filtrat contenant de la magnésie un excès d'acide acétique :

a) Le filtrat reste incolore ou jaune............ Phytolacca
b) Le filtrat reprend sa couleur rouge plus ou moins atténuée.................................. Betterave.

Cette dernière réaction n'est pas toujours constante, la matière colorante de la betterave ne présentant pas toujours la même résistance, et celle du phytolacca, surtout dans les échantillons très mûrs, étant quelquefois aussi résistante que celle de la betterave. Il faut, d'autre part, que le vin contienne une quantité importante de matière colorante artificielle.

Afin de reconnaître si l'on se trouve en présence d'orseille ou de cochenille ammoniacale ou bien de phytolacca ou de betterave rouge, on a recours à la réaction suivante, qui est même préférable.

A 10 cc. de vin, on ajoute 1 cc. du réactif préparé comme suit :

Sulfate d'ammoniaque en poudre...........	40 gr.
Oxyde mercurique........................	20 —

On chauffe avec un peu d'eau, jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche, et on dissout dans l'eau distillée pour faire 100 cc.; on agite le mélange de vin et de réactif; on chauffe à l'ébullition, puis on filtre.

L'orseille et la cochenille donnent un filtrat rouge.

Le phytolacca et la betterave donnent un filtrat incolore ou jaunâtre.

Détermination quantitative des acidités tannique, gallique, organique et minérale dans les jus de tannerie et les extraits.

Par M. Ferdinand Jean.

Outre le tannin et l'acide gallique, les jus de tannerie renferment divers acides organiques résultant de la fermentation (lactique, acétique, butyrique, propionique, etc.) et quelquefois des acides minéraux libres employés pour le gonflement et le déchaulage des peaux, en mélange avec des sels minéraux apportés par les eaux et les écorces.

La détermination de ces acidités diverses présente un certain intérêt au point de vue de la tannerie et du contrôle de la fabrication. Nous avons cherché une méthode simple et rapide, permettant d'exprimer en SO^4H^2 les diverses acidités d'une solution semblable,

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêté consiste à faire quatre prises d'essais : A, B, C, D, d'égal volume, de la solution à analyser.

Dans A, on détermine l'acidité totale par titrage avec l'alcali normal $\frac{N}{10}$ ou mieux $\frac{N}{20}$, en procédant par touches sur papier de tournesol sensible. En présence du tannin et de l'acide gallique, les divers indicateurs solubles donnent de mauvais résultats ; le seul qui nous ait donné des résultats satisfaisants est le réactif Trillat (dérivé sulfoné du dinitrobenzène-azodioxynaphtaléine) en s'arrêtant au virage violet.

Dans B, on détermine l'acidité totale, moins l'acidité tannique ; à cet effet, on sature exactement la prise d'essai avec une solution $\frac{N}{10}$ de carbonate de soude ; on ajoute 15 cc. environ d'une solution d'albumine à 2 p. 100 et on porte à l'ébullition, pour coaguler l'albumine ; on filtre ; on lave à l'eau chaude ; on ajoute dans le liquide filtré le volume de solution $\frac{N}{10}$ de carbonate de soude nécessaire pour compléter, par exemple, 20 cc. de solution de carbonate de soude décime, et on titre l'excès d'alcali à l'ébullition avec l'acide sulfurique décime en présence de l'indicateur Trillat ou par touches sur papier tournesol sensible.

La prise d'essai C sert pour déterminer l'acidité totale, moins l'acidité tannique et gallique ; on fait bouillir la prise d'essai avec un léger excès d'oxyde de zinc, de façon à avoir une solution neutre ; on filtre et on lave à l'eau chaude. Les acides tannique et gallique sont insolubilisés, et on a en solution les sels de zinc solubles, organiques et minéraux. On ajoute dans la solution 20 cc. de carbonate de soude $\frac{N}{10}$; on fait bouillir ; on sépare par le filtre le carbonate de zinc, qu'on lave à l'eau chaude, et on détermine à l'ébullition, par titrage avec SO^4H^2 $\frac{N}{10}$, l'excès de carbonate de soude, en présence du tournesol comme indicateur.

La prise d'essai D sert à déterminer l'acidité minérale ; on l'évapore à siccité au bain-marie, dans une capsule de platine avec 20 cc. de solution de carbonate de soude $\frac{N}{10}$; on calcine ; on reprend par l'eau bouillante ; on filtre ; on lave, et, dans le liquide filtré, on titre l'excès de carbonate de soude avec l'acide SO^4H^2 $\frac{N}{10}$ à l'ébullition et en présence du tournesol.

Ces diverses opérations, dont les résultats sont exprimés en SO^4H^2, donnent :

A = L'acidité totale ;

B = L'acidité totale, moins l'acidité tannique ;

C = L'acidité organique et l'acidité minérale, moins les acidités tannique et gallique ;

D = L'acidité minérale.

En retranchant de l'acidité totale la somme des acidités minérale, gallique et organique, on obtient, par différence, l'acidité tannique.

Le procédé employé en D, pour l'acidité minérale, a été indiqué par Hehner pour déterminer l'acidité minérale dans les vinaigres. M. Procter, dans une note communiquée à la quatrième conférence de l'*Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs*, a appliqué ce procédé au dosage de l'acide sulfurique libre dans les cuirs.

Pour nous rendre compte du degré d'exactitude de la méthode décrite plus haut, nous avons préparé une solution contenant, pour 100 cc.:

0 gr. 2 de tannin, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique, = 0,0147 SO^4H^2 ;

0 gr. 1 d'acide gallique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique, = 0,0264 SO^4H^2 ;

20 cc. de solution acétique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique, = 0,0942 SO^4H^2 ;

20 cc. de solution lactique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique, = 0,1010 SO^4H^2 ;

20 cc. de solution d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$, soit 0,0980 SO^4H^2.

Nous avons procédé aux diverses opérations ci-dessus indiquées, en opérant sur des prises d'essai de 20 cc.; les résultats, rapportés à 100 cc. de solution, ont été :

	Résultats trouvés	Acidités calculées
Acidité tannique....	0,0147	0,0147
Acidité gallique.....	0,0269	0,0264
Acidité organique....	0,1960	0,1952
Acidité minérale....	0,0980	0,0980
Acidité totale....	0,3356	0,3343

Il convient de remarquer que, dans le cas où la solution renferme, avec des acides organiques et minéraux libres, des sels organiques alcalins ou alcalino-terreux, le dosage de l'acidité

minérale serait entaché d'erreur, puisque les sels organiques fourniraient, par leur incinération en présence du carbonate de soude, une alcalinité qui s'ajouterait à celle du carbonate de soude employé ; il y a donc lieu de tenir compte de l'alcalinité soluble des cendres de la solution primitive, lors de la détermination de l'acidité minérale.

Dans l'appropriation du procédé Hehner au dosage de l'acidité minérale libre dans les cuirs, M. le Professeur Procter recommande de déterminer l'alcalinité des cendres sur le produit de l'incinération du cuir brut et d'ajouter cette alcalinité, exprimée en carbonate de soude, lors du calcul de l'acidité minérale.

Cette modification ne met pas complètement à l'abri d'une cause d'erreur ; en effet, lors de la concentration et de la calcination, l'acide sulfurique peut décomposer tout ou partie des sels organiques et des chlorures, avec formation de sulfates neutres, ce qui a pour résultat de diminuer l'alcalinité réelle de la cendre.

Pour parer à cet inconvénient, nous déterminons l'alcalinité des cendres de la façon suivante :

Une cinquième prise d'essai E est neutralisée exactement avec l'eau de baryte ; on évapore à siccité ; on incinère, et on reprend avec de l'eau chargée d'acide carbonique ; on fait bouillir ; on filtre et on détermine, dans la solution, l'alcalinité soluble au moyen d'une solution sulfurique $\frac{N}{10}$, alcalinité qu'on calcule en carbonate de soude, et, dans le calcul de l'acidité minérale obtenue en D, on ajoute au carbonate de soude employé lors de la calcination le carbonate de soude correspondant à l'alcalinité soluble des cendres.

La méthode décrite ci-dessus paraît devoir trouver des applications en dehors du cas visé dans cette note, par exemple pour l'analyse des vins, des vinaigres, du cuir, etc.

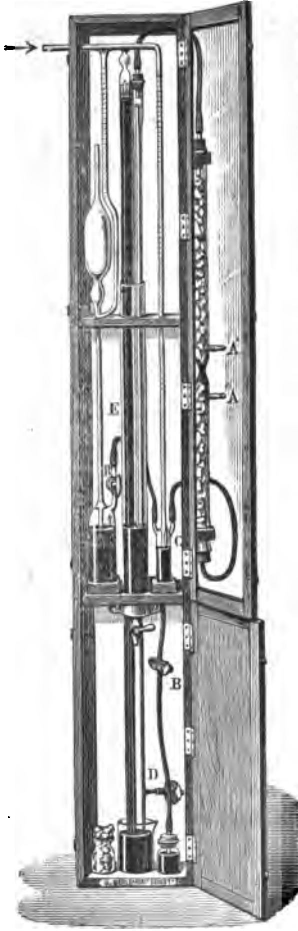
Nouveau type de trompe à mercure permettant d'obtenir rapidement le vide maximum.

Par MM. Berlemont et Jouard.

La trompe à mercure dont nous donnons ici la description a été conçue dans le but d'obtenir un appareil simple, automatique, d'un modèle réduit, très robuste et d'un nettoyage facile.

L'orsqu'on veut faire le vide avec les appareils actuels, on se heurte à une grosse difficulté, les nombreux robinets dont ils

sont généralement munis étant autant de causes de fuites. Quelque parfait que puisse être le rodage d'un robinet en verre, il nécessite l'emploi de graisse : lorsque la raréfaction arrive à une certaine limite, cette graisse émet des vapeurs qui empêchent de pousser le vide plus loin.



Grâce à divers artifices de construction, nous sommes parvenus à éviter complètement les robinets, à supprimer ainsi toute fuite et à travailler même avec des gaz chauds.

Nous évitons ainsi tout caoutchouc, et, par suite, le soufre de l'hydrogène sulfuré. En outre, les tubes courbés, dans la concavité desquels se logent si facilement les bulles gazeuses que peut entrainer le mercure, sont aussi supprimés.

Les chutes, qui, dans les modèles usuels, sont très fragiles, par suite de leur soudure avec le reste de l'appareil et qui ne se nettoient que fort difficilement, sont absolument indépendantes dans ce nouveau type de trompe ; elles peuvent rapidement être remplacées ou remises en état.

Cette trompe peut marcher sans aucune surveillance, à condition d'être accouplée à une trompe à eau qui actionne le remontage automatique du mercure. Elle n'utilise, pour son fonctionnement, que 5 à 6 kilos de mercure, ce qui permet, étant donné son faible volume, de la disposer tout entière dans une cage vitrée peu encombrante où elle est parfaitement à l'abri des chocs, de la poussière et de l'humidité.

En résumé, cette trompe ne comporte ni robinets, ni courbures, ni caoutchouc sur le parcours du mercure et du vide. Elle est rapidement démontable, d'un fonctionnement automatique, entièrement protégée et d'une simplicité qui permet une grande économie.

Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins.

Par M. H. Pellet.

M. A. J. Ferreira da Silva, directeur du Laboratoire municipal de Porto, a publié récemment, sous ce titre, une note qui a paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 août 1900.

Plusieurs journaux ont reproduit cette note et nous la retrouvons dans les *Annales de chimie analytique* du 15 octobre 1900, page 381. Lorsqu'on lit l'article de M. Ferreira da Silva, on peut croire que, seule, la méthode de H. Pellet et de Grobert donne des résultats erronés, ce qui n'est pas exact.

Nous nous expliquons :

M. Ferreira da Silva a constaté qu'en traitant les vins par l'éther seul, pour en extraire l'acide salicylique, on peut arriver à conclure à la présence de traces d'acide salicylique dans des vins n'en contenant pas, et il attribue la réaction à la dissolution de quelque principe ayant la propriété de se comporter, avec le perchlorure de fer, comme l'acide salicylique, c'est-à-dire de donner *une coloration rose ou violet rouge, que l'analyste non prévenu peut prendre comme indice de traces d'acide salicylique.*

A la première lecture du mémoire de M. Ferreira da Silva, nous avons pensé que l'auteur n'avait peut être pas suivi complètement notre méthode, qui réclame un second traitement, par la *benzine*, du résidu laissé après évaporation de *l'éther*, en présence de traces de soude, pour retenir l'acide salicylique.

Mais nous nous sommes assuré, après lecture du mémoire détaillé de M. A. J. Ferreira da Silva, publié dans certaines Revues du Portugal et communiqué par l'auteur, que ce chimiste avait bien suivi exactement tout le procédé H. Pellet et de Grobert, en ne l'appliquant qu'à la recherche de l'acide salicylique et non au dosage.

Par conséquent, la *benzine*, comme l'éther, peut dissoudre, dans certains vins non salicylés, une substance spéciale, fournissant une coloration analogue à celle de l'acide salicylique avec le perchlorure de fer (1).

M. Ferreira da Silva a trouvé, en outre, que le mélange à volumes égaux d'éther et d'éther de pétrole ne dissout pas cette même substance.

Des observations très intéressantes de M. Ferreira da Silva, il résulte donc que, *dans tous les procédes* de recherche ou de dosage

(1) Matière provenant des rafles, d'après les observations de M. L. Médicus.

de l'acide salicylique, on doit substituer à *l'éther seul*, pour l'extraction de cette substance, un mélange *d'éther et d'éther de pétrole à volumes égaux*.

En ce qui concerne notre méthode de dosage, il n'y aurait plus qu'à suivre toutes nos indications, c'est-à-dire à évaporer en présence de la soude, à traiter par la benzine en présence d'une trace d'acide sulfurique et à doser colorimétriquement par comparaison avec des liqueurs titrées d'acide salicylique additionnées de perchlorure de fer.

Le deuxième traitement à la benzine n'a plus d'inconvénient dans ces conditions.

Nous disions plus haut que *beaucoup de procédés* ont utilisé *l'éther seul* pour l'extraction de l'acide salicylique. Nous devons même dire que nous avons suivi, dans cette voie, M. le Directeur du Laboratoire municipal de Paris, qui a indiqué plusieurs procédés de recherche et de dosage de l'acide salicylique basés sur l'emploi de l'éther seul.

Le premier procédé de dosage était exécuté ainsi (voir les *Bulletins du Comité d'hygiène*).

On épuise 100 c. cubes de vin par 100 c. cubes *d'éther* à deux reprises différentes ; on évapore; on traite le résidu par de *l'éther* et on titre la solution au moyen d'une solution alcaline.

D'après la quantité de soude, on calcule la proportion d'acide salicylique.

De son côté, M. Robinet (d'Epernay) a montré que cette méthode était inexacte et donnait des chiffres bien trop élevés, puisqu'on pouvait doser 1 gr. 152 d'acide salicylique par litre au lieu de 0 gr. 062.

Nos recherches personnelles ont confirmé les résultats obtenus par M. Robinet.

M. Girard a modifié sa méthode, et, dans un rapport de M. le Dr Dubrisay (octobre 1880), on trouve le procédé suivant pour le dosage de l'acide salicylique (essai quantitatif) :

Le vin, acidulé par l'acide sulfurique, est traité, à plusieurs reprises, par de *l'éther seul* ; on évapore à siccité, et on reprend par *l'éther seul* ou mieux par la *benzine* ; on évapore à nouveau, et on titre l'acidité du résidu.

Nous avons montré que ce deuxième procédé était inexact, à cause de la volatilisation d'une grande partie de l'acide salicylique, ce qui pouvait correspondre à une perte allant jusqu'à 89 p. 100 de l'acide salicylique ajouté.

M. Rémont a confirmé la perte de l'acide salicylique par l'évaporation en liquide acide.

En 1881, ce même chimiste a publié un autre procédé de dosage de l'acide salicylique au moyen de la colorimétrie. Dans ce procédé, on traite encore la matière par de l'*éther seul*, puis on traite le résidu, après évaporation à basse température, par du *chloroforme*, et on évapore encore ce liquide, mais à l'air libre, pour éviter les pertes d'acide salicylique ; on dissout le résidu dans l'eau, et on procède alors au dosage au moyen d'une solution titrée d'acide salicylique à 0 g. 02 par 100 c. cubes et colorée par du perchlorure de fer très étendu. On compare les teintes en étendant la solution plus colorée d'un volume connu, et, d'après les proportions d'eau ajoutée, on calcule la teneur en acide salicylique du produit examiné.

Dans le procédé de M. A. Rémont, on utilise, d'abord, l'*éther seul*, mais le second traitement s'opère au moyen du *chloroforme*. Il y aurait lieu de savoir si le chloroforme présente le même inconvénient que l'éther seul ou la benzine après l'éther, c'est-à-dire si ce véhicule dissout une matière donnant, avec le perchlorure de fer, une coloration analogue à celle fournie par l'acide salicylique.

En admettant que le chloroforme présente le même inconvénient, il serait très simple, lors du premier traitement, de remplacer l'*éther seul* par le *mélange d'éther et d'éther de pétrole à volumes égaux* (employé dans la méthode allemande) et de continuer l'opération suivant le procédé A. Rémont.

En définitive, *tous les procédés de recherche ou de dosage de l'acide salicylique qui utilisent l'éther seul* ou *la benzine* peuvent donner lieu à des erreurs dans les résultats, par suite de la présence, dans certains vins, d'une matière étrangère produisant, avec le perchlorure de fer, une coloration rose ou rouge violacé pouvant faire croire à la présence de l'acide salicylique, alors que les produits examinés n'en contiennent aucune trace.

M. A. J. Ferreira a donc rendu un réel service en signalant cette cause d'erreur, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue commercial.

Cette cause d'erreur étant supprimée, la méthode de H. Pellet et J. de Grobert, pour le dosage de l'acide salicylique dans toutes les substances alimentaires, reste donc, selon nous, une des plus pratiques, tout en étant aussi exacte que possible pour ce genre de dosages.

Voici, d'ailleurs, quelques résultats que nous avons obtenus sur du vin, du lait etc.

	Acide salicylique par litre :	
	mis	retrouvé
	—	—
1° Vin	0.126	0.123
2° Vin	0.088	0.084
3° Lait	0.120	0.118
4° Beurre	0.010	0.009

Note additionnelle. — M. A. J. Ferreira da Silva vient de nous adresser une brochure parue à Porto, et dans laquelle nous trouvons les lettres que ce chimiste nous a adressées en réponse aux nôtres.

En effet, après avoir lu la note parue dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* nous avons demandé à M. Ferreira s'il avait bien employé notre méthode complète. Sa réponse étant douteuse, nous avons cru devoir présenter des observations en un article qui devait paraître dans le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies.*

Mais, après tous les documents et explications reçus de M. Ferreira, nous avons complètement modifié nos observations, et ce chimiste doit reconnaître que nous lui donnons complète satisfaction.

Il aurait donc pu attendre le résultat de notre échange de correspondance.

Le seul reproche qui subsiste est que, dans sa note, M. Ferreira n'ait pas compris comme entachés d'erreur *tous les procédés* qui ne font usage que de l'éther ou de la benzine pour reconnaître ou doser l'acide salicylique.

Salicylate ferrique, indicateur pour l'acidimétrie (1).

Nous recevons de M. Gerock, pharmacien, rédacteur du *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine,* la lettre suivante :

« Monsieur et très honoré confrère,

« Il a été question, à plusieurs reprises, dans les *Annales de chimie analytique,* du salicylate ferrique et de son emploi comme indicateur acidimétrique. Je me permettrai d'ajouter à ce qui en a été dit que, d'après mon expérience personnelle, ce procédé,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900,* p. 254, 344 et 377.

qui séduit par une certaine élégance, ne peut pas soutenir la comparaison, comme précision, avec les indicateurs si nombreux généralement employés maintenant, depuis le classique tournesol; ce qui ne veut pas dire que, dans certains cas et dans des circonstances données, on ne puisse en tirer parti.

« Je puis, d'ailleurs, corroborer l'observation de M. Wolff, qui conseille d'opérer en présence d'un grand excès de salicylate alcalin, et recommander aux intéressés le procédé suivant pour la préparation du réactif : faire digérer à une chaleur modérée de l'hydrate ferrique fraîchement précipité à froid par l'ammoniaque, lavé à fond et humide, dans une solution assez concentrée de salicylate alcalin ou alcalino-terreux. Il se dissout une certaine proportion de fer, et on obtient un filtratum rouge ou jaune-rougeâtre, qui se conserve indéfiniment et qui est dans les meilleures conditions. L'excès de salicylate, par rapport au fer combiné, est tel que les titrages en retour se font très bien, à condition d'observer certaines précautions.

« J'ai, par exemple, utilisé cet indicateur dans certains cas où je tenais, en vue d'opérations subséquentes, à éviter d'introduire dans le liquide à titrer des matières colorantes devant y rester ou difficiles à enlever, tandis que l'acide salicylique s'élimine très facilement.

« Pour fixer les idées sur certains points de théorie, je tiendrais à préciser qu'il ne s'agit pas, en tout cas, de salicylate ferrique proprement dit, lequel serait absolument inutilisable, ni de sel double de fer et de sodium, selon l'expression de M. Wolff. Le fer est engagé dans toutes ces combinaisons dans l'oxhydryle phénolique de l'acide salicylique, en formant des molécules complexes à poids moléculaires probablement élevé, que je ne suis pas arrivé à obtenir à l'état pur, mais dont la forme constitutive et fonctionnelle est parfaitement établie, ce qui permet de parler, sans prétention trop osée, d'acide ferrisalicylique, dont les solutions sont violettes (réaction classique avec les persels de fer) et dont les sels alcalino-terreux donnent des solutions rouges ou rouge-jaunâtres.

« De là découle tout simplement la suite des réactions qui sont la base du procédé titrimétrique, et la raison pour laquelle l'acide salicylique empêche la précipitation du fer par les alcalis.

« Veuillez agréer, etc. ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Méthodes d'analyse des engrais et des fourrages (Rapport présenté au 4e Congrès international de chimie appliquée de Paris (1900) par la Commission internationale nommée au 3e Congrès de chimie appliquée tenu à Vienne (1898). — La Commission internationale nommée au 3e Congrès international de Vienne, composée de MM. Dr. Daffert, Dr. Ritter von Grueber, Prof. Dr. Maerker, Prof. Dr. Menozzi, Dr. Schneidewind, D. Sidersky, Dr. Wiley, a choisi les méthodes d'analyse suivantes pour les engrais et les fourrages.

Dans la séance du 25 juillet de la 1re section du 4e Congrès, on a adopté le rapport de la Commission tel qu'il a été présenté, et il a été décidé que la Commission resterait en fonctions, afin de présenter au prochain Congrès un rapport complémentaire.

A. Engrais chimiques. — I. Dosage de l'humidité. — On emploie 10 gr. de substance et on sèche à 100 degrés, jusqu'à poids constant ; la dessiccation des substances contenant du plâtre doit durer au moins 3 heures.

II. Dosage de l'insoluble. — On emploie 10 gr. de substance.

A. Lorsqu'on dissout dans des acides minéraux, on rend la silice insoluble et on calcine le résidu.

B. Lorsqu'on dissout dans l'eau, le résidu est séché à 100 degrés jusqu'à poids constant.

III. Dosage de l'acide phosphorique. — A. *Préparation des solutions.* — 1) Pour Ph^2O^5 soluble à l'eau, on emploie 20 gr. de substance, qui sont agités avec 1.000 cc. d'eau pendant 30 minutes; les solutions des superphosphates doubles (concentrés) doivent être bouillies avec un peu de AzO^3H avant la précipitation de Ph^2O^5, pour transformer en acide orthophosphorique l'acide pyrophosphorique qui pourrait s'y trouver.

P.-S. — La teneur en Ph^2O^5 soluble au citrate doit être dosée d'après la méthode de Petermann.

2) Pour doser Ph^2O^5 total, on fait bouillir 5 gr. de substance avec de l'eau régale (1) ou avec un mélange de 20 cc. AzO^3H et 50 gr. SO^4H^2 concentré (1) pendant 30 minutes dans un flacon de 500 cc.

Scories Thomas (2). — *a*) Ph^2O^5 soluble au citrate. — Dans un flacon de 500 cc., contenant 1 cc. d'alcool pour empê-

(1) Voir la table à la page suivante.

(2) Des poudres de scories Thomas contenant des parties grosses sont tamisées dans un tamis de 2 millim. ; les parties restant sur le tamis sont divisées sur le tamis par une pression légère. Le dosage de Ph^2O^5 se fait sur tout ce qui a passé par le tamis en tenant compte des parties grosses.

cher la substance de s'attacher au verre, on agite 5 gr. de substance avec une solution de 2 p. 100 d'acide citrique (1) pendant 1/2 heure, dans un appareil tournant de 30 à 40 tours à la minute et à une température de 17 degrés 1/2.

b) Ph^2O^5 TOTAL (2). — On emploie 10 gr. de substance, qu'on agite dans un flacon de 500 cc. avec 25 cc. d'eau; on fait ensuite bouillir pendant 30 minutes avec 50 cc. de SO^4H^2 concentré (1) en agitant souvent.

B. *Dosage des solutions.* — 1) Méthode d'analyse au molybdate, seule applicable dans des différends, d'après Frésénius et Wagner.

2) Méthode d'analyse au citrate.

3) Acide phosphorique libre. — *a*) On ajoute à la solution aqueuse (III, A, 1) du méthyl-orange, et on titre avec la soude caustique; ou : *b*) on se sert d'une solution alcoolique pour la méthode d'analyse par pesée.

IV. DOSAGE DU PEROXYDE DE FER ET DE L'ALUMINE. — Méthode d'analyse donnée par E. Glaser, en tenant compte des perfectionnements apportés par R. Jones et H. Lasne.

V. DOSAGE DE L'AZOTE. — 1) *Azote nitrique.* — Ce dosage doit se faire seulement par des méthodes directes. — *a*) Méthodes de réduction d'après Kühn avec Zn, Fe et Na^2O; d'après Desvarda avec Cu, Al, Zn et Na^2O. — *b*) Méthodes azo-volumétriques d'après Lunge, Schlœsing-Grandeau, Kjeldahl-Jodlbauer.

2) *Azote ammoniacal.* — Le dosage doit se faire par distillation avec la magnésie; lorsqu'il s'agit de superphosphates ammoniacaux, il faut employer la solution indiquée en III, A, 1.

3) *Azote organique.* — Le dosage se fait d'après Kjeldahl ou par calcination avec la chaux sodée.

4) *Azote total.* — A doser d'après Kjeldahl-Jodlbauer.

VI. CHLORATES ET PERCHLORATES. — Etant nuisibles, ces deux sels doivent être dosés.

VII. DOSAGE DE LA POTASSE. — Méthode d'analyse par le chlorure platinique.

VIII. DOSAGE DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE. — Le dosage de la chaux peut être effectué d'après la méthode à coloration de Tacke ou par pesée.

Table pour une nomenclature uniforme des réactifs chimiques et des appareils.

	Dénominations	Poids spécifiques	Teneurs
	—	—	—
1.	Acide sulfurique.........	= 1.40 =	50 p. 100 de SO^4H^2
2.	» » concentré	= 1.84 =	100 » »

(1) Voir la table ci-dessous.

(2) Pour déterminer le degré de ténuité de la poudre, on fait usage d'un tamis dont les mailles ont 0 millimètre 7.

Dénominations	Poids spécifiques	Teneurs
—	—	—
3. Acide nitrique..........	= 1.20 =	32 p. 100 de AzO^3H
4. » » concentré .	= 1.52 =	100 » »
5. Acide chlorhydrique.....	= 1.12 =	24 » de HCl
6. » » concentré..................	= 1.20 =	39 » »
7. Ammoniaque...	= 0,96 =	10 » de AzH^3
8. » concentrée ..	= 0,91 =	25 » »
9. Eau régale	3 p. d'ac. chlorhydrique 1.12 1 p. d'ac. nitrique 1.20	
10. Acide citrique..........	= 20 gr. d'acide par litre.	
11. Appareil tournant.......	= 30 à 40 tours par minute.	
12. » agitant.........	= 150 » »	

B. Fourrages. — I. DOSAGE DE L'HUMIDITÉ. — On emploie 5 gr. de substance; la dessiccation est pratiquée à 100 degrés, pendant 3 heures.

II. DOSAGE DE LA PROTÉINE (1). — 1) *Protéine brute.* — On dose l'azote par le procédé Kjeldahl avec 1 gr. de substance, et on multiplie la quantité d'azote trouvée par 6,25. Lorsqu'il s'agit de fourrages très difficiles à attaquer, comme les tourteaux de cotons, d'arachides, etc., on recommande une addition d'acide phosphorique anhydre.

2) *Protéine pure.* — On la dose, d'après Stutzer, avec de l'oxyde de cuivre hydraté.

3) *Substance azotée digestive.* — Elle est dosée, d'après Stutzer, au moyen du suc gastrique et pancréatique.

III. DOSAGE DES MATIÈRES GRASSES (1). — Ce dosage se fait par l'extraction de 5 gr. de substance au moyen de l'éther exempt d'eau et d'alcool. Les pains de mélasse subissent, d'abord, une extraction à l'eau, s'il n'y a pas une perte de matières grasses à craindre; dans le cas contraire, il y a lieu de procéder comme pour les tourteaux de mélasse-maïs, c'est-à-dire par dessiccation et trituration avec de la pierre ponce, ou d'après la méthode Emmerling (voir *Landwirtsch. Versuchsstationen*, Münschen, 1899).

IV. DOSAGE DES MATIÈRES EXTRACTIVES NON AZOTÉES (1). — Elles sont calculées par différence, après avoir dosé toutes les autres matières.

L'analyse directe se base sur la recherche de la quantité de dextrose par réduction d'une solution cuivro-alcaline après inversion. Betteraves et mélasses sont polarisées, les premières seulement après avoir subi une digestion à l'alcool.

(1) Pour les fourrages dont l'élément hydrocarboné doit être estimé en argent, il convient de fixer la valeur des divers éléments nutritifs en prenant comme base : matière protéique = 3 ; matière grasse = 3, et matière hydrocarbonée = 1 (voir les *Procès-verbaux de la III° Assemblée générale de l'Union des Stations agronomiques allemandes*, Kiel, 1895.)

V. Dosage de la fibre ligneuse. — Ce dosage se fait d'après la méthode Weende, en faisant bouillir 3 gr. de substance avec l'acide sulfurique à 1,25 p. 100 et la potasse caustique à 1,25 p. 100 ; cependant, cette méthode n'est pas restée sans contestation.

D'après Koenig, une séparation complète de la cellulose des pentosanes et des hexosanes peut-être obtenue par un traitement de la substance avec des acides d'une concentration déterminée, tout en opérant sous pression pendant un certain temps.

VI Dosage des cendres. — Il se fait par incinération et calcination ménagée de 5 gr. de substance.

VII. — Dosage de la silice et des matières minérales mélangées a l'échantillon. — L'essai qualitatif de tous les fourrages, en ce qui concerne la silice et les substances minérales, est obligatoire. Lorsque l'essai démontre la présence de quantités dépassant la teneur normale, il y a lieu de procéder à un dosage. Si la teneur accuse 1 p. 100 ou plus, il est de rigueur d'en informer qui de droit.

VIII. Essai botanique. — En général, il n'existe pas de prescriptions concernant les essais botaniques. Une exception cependant est faite pour le son. Dans l'essai du son, on doit préciser s'il y a des graines intactes de mauvaises herbes ou non. S'il y en a, on doit appeler l'attention sur la circonstance que cette présence prouve une addition impliquant falsification au moyen de déchets provenant du nettoyage du seigle. On détermine le nombre (et l'espèce éventuellement aussi) des graines et on les calcule sur le poids d'un kilo.

Dans le cas où l'essai microscopique d'un son indique la présence d'urédo-spores en quantité appréciable, il y a lieu de signaler ces éléments.

Les essais de semences doivent se faire d'après les prescriptions de l'Union des Stations agronomiques de l'Allemagne.

Compte rendu des travaux du IVe Congrès international de chimie appliquée (*Suite et fin*) (1).

Section VI. — Industrie chimique des fermentations.

Comme la précédente, cette section, présidée par M. Durin, a beaucoup travaillé, et ses discussions ont été suivies par un nombreux auditoire.

La distillerie ou fabrication des alcools a donné lieu à de nombreuses communications, dues à MM. Barbet, Effront, Fernbach, Quantin, Lévy, Guillaume, Arachequesne, Courtonne, Sorel, passant successivement en revue la fermentation, la distillation et la rectification.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900,* p. 354 et 384.

On s'est occupé beaucoup aussi des alcools au point de vue hygiénique, analytique et industriel.

MM. Quantin et Lang ont surtout insisté sur les méthodes d'analyse à employer pour doser les impuretés, mais il faut bien convenir que toutes les analyses laissent encore beaucoup à désirer et qu'aucune n'a encore réussi à résister à l'épreuve du temps.

La vinification n'a pas été oubliée : M. Rocques a montré les bons résultats obtenus en stérilisant la vendange par la chaleur (procédé Kuhn) et en la réensemençant ensuite avec des levures pures.

M. Semichon, représentant le département viticole de l'Hérault, pour combattre les méthodes fantaisistes d'analyse des vins, méthodes dont le nombre augmente tous les jours, a demandé à la section la nomination d'une Commission d'unification d'analyse des vins.

La brasserie a provoqué des communications de la part de MM. Schwarz (appareil de réfrigération), Krutwig, de Liège (influence de la composition de l'eau sur le trempage de l'orge).

Les vœux émis par la section sont les suivants :

1° Dans l'analyse des eaux-de-vie, le Congrès demande qu'en cas d'expertise légale, la petitesse du coefficient d'impuretés ne soit pas à elle seule considérée comme une preuve suffisante d'une addition d'alcool d'industrie aux eaux-de-vie naturelles.

2° La section a reçu du Congrès international du commerce des vins, spiritueux et liqueurs les vœux suivants auxquels elle s'est ralliée, et elle prie le Congrès de vouloir bien les ratifier :

Que toutes les douanes adoptent l'alcoomètre centésimal pour la mesure du degré alcoolique ;

Qu'elles s'accordent sur la nomenclature et le dosage des substances dont la présence dans les boissons peut être considérée comme licite, et qu'elles uniformisent les méthodes d'analyse ;

Qu'elles adoptent notamment :

a) Pour le dosage de l'alcool dans les vins, l'alambic d'essai exclusivement ;

b) Pour le dosage de l'acidité, l'évaluation en acide sulfurique ou en acide tartrique, mais en un seul acide ;

c) Pour le dosage de l'extrait sec, l'évaporation.

Qu'il soit recherché une méthode unique d'analyse des vins et des spiritueux, et qu'un choix soit fait des instruments divers à employer.

3° La section VI adopte également le vœu voté déjà par la section IV, et relatif au développement des emplois industriels de l'alcool.

Section VII. — Chimie agricole.

Président : M. Dehérain.

Vice-Présidents et Présidents de séance : MM. Paterno, Schneidewind, O. Liebermann, Wiley, Lezé.

Secrétaires : MM. Gabriel Bertrand et Garola.

Cinq ordres de question étaient inscrits au programme :

L'étude des sols et des engrais a été traitée par MM. Dehérain, Aubin, Liebermann, Menozzi, Garola, Schneidewind, Kosovitch et Malpeaux, qui ont montré les effets de l'ameublissement et de l'aréation des terres, discuté les méthodes d'analyse des sols et des engrais, notamment des superphosphates, les effets de l'ensemencement des terres par les ferments

microbiens, etc. On a été d'avis qu'il n'y avait pas lieu d'attacher une grande importance à la distinction faite entre l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique soluble dans le citrate ; de même, l'ensemencement des terres par les ferments microbiens ne paraît pas avoir donné, jusqu'ici, des résultats bien probants.

De très intéressants rapports ont été présentés sur les plantes industrielles, notamment par MM. Geschwind, Dybowski, Malpeaux, Dehérain, sur les plantes sucrées (betteraves, cannes, érables) ; par M. Dybowski, sur les plantes à caoutchouc ; par M. Charabot, sur les plantes à parfums.

M. Wiley a signalé l'utilisation des tiges de maïs desséchées, moulues et imprégnées de mélasses, comme nourriture pour les animaux.

La laiterie, cette industrie domestique d'une importance si considérable dans tous les pays, a été l'objet de plusieurs rapports.

M. Lezé a étudié la composition ou plutôt la constitution de la crème et du beurre ; M. Rocques a signalé les résultats de la stérilisation du lait en grand par les actions combinées de la pression et de la chaleur.

Avant de se séparer, la section VII a émis le vœu *qu'il soit adopté une substance antiseptique pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. Une Commission pourrait être nommée pour le choix de cette substance. Le bichromate de potasse, le chloroforme paraissent déjà répondre à ce but.*

Section VIII. — Hygiène, chimie médicale et pharmaceutique, falsification des denrées alimentaires.

Président : M. A. Riche.

Vice-Présidents et Présidents de séances : MM. Piutti, Ludwig, Jorissen, Marty.

Secrétaires : MM. G. Halphen et Vicario.

Cette section a abordé de nombreuses questions de médecine, de physiologie, d'hygiène, de falsification des denrées alimentaires, dont le résumé nous entraînerait trop loin.

Qu'il nous suffise de dire que l'analyse de l'urine, à laquelle la médecine demande de plus en plus la confirmation du diagnostic, a été traitée d'une façon très complète par MM. Patein, Denigès, Grimbert, Moreigne, Desgrez, Meillère.

Que les falsifications des denrées alimentaires, notamment des huiles, des eaux-de-vie, du vin, etc. ont fait l'objet de rapports et de discussions de la part de MM. Halphen, Quantin, Rocques, Jorissen, Minovici, Butureaux, Schoofs, Sanglé-Ferrière, Liebermann, Riche, Barillé, André, etc.

Que MM. Denigès, Gérard, Desgrez, Meillère, Grimbert, de Brévans, Berger, Ogier, Moreigne, Piutti, Christomanos, Portes, Aly-Zachy, Hénocque, ont apporté le fruit de leur science et de leurs études à la discussion de nombreuses questions de chimie médicale et pharmaceutique.

Sur la proposition de M. Patein, la VIIIe section a émis le vœu suivant :

1° Le sous-acétate de plomb doit être rejeté comme agent de défécation de l'urine. On le remplacera par l'acétate neutre de plomb, suivant la formule de Courtonne, ou mieux par le nitrate acide de mercure, en observant les précautions recommandées par M. Patein.

2° On adoptera, pour le degré saccharimétrique, le chiffre 2.065, indiqué par M. Grimbert.

3° La liqueur de Fehling sera titrée en glucose anhydre ; si l'on a fait le titrage en sucre interverti, on fera la correction nécessaire, 5 grammes de sucre interverti correspondant à 4 gr. 80 de glucose.

4° Il est nécessaire de faire les dosages de sucre urinaire à la fois par les méthodes optique et volumétrique ; on doit trouver les mêmes chiffres par les deux méthodes.

5° Si l'on se sert du procédé Causse, on l'emploiera avec les modifications indiquées par MM. Denigès et Bonnans.

Sur la proposition de M. Hénocque, la VIIIe section a émis le vœu suivant :

Pour faciliter l'unification de la représentation des spectres de bandes, tels que les montre le spectroscope à vision directe, il y a lieu d'adopter l'échelle de Abbe, modification Hénocque.

Pour la coloration du spectre, on adoptera les étendues de plaques colorées, telles que les a établies N. Rood et que M. Hénocque a fait représenter en une série de 12 teintes plates.

Sur la proposition de M. Rocques, la VIIIe section a décidé qu'il y avait lieu d'étudier :

1° Quelles sont les méthodes analytiques qu'il convient de préconiser, dans l'état actuel de la science, pour effectuer les analyses des eaux-de-vie et alcools ;

2° Quelles sont les conclusions qu'on peut en tirer. Comment y a-t-il lieu d'interpréter les résultats de l'analyse pour établir la nature des eaux-de-vie ;

3° Quelle est la quantité d'impuretés qu'on peut tolérer dans les eaux-de vie de consommation.

A cet effet, la VIIIe section a nommé une Commission composée de MM. Riche, Blarez, Bruylans, Buturéano, Gley, Halphen, Dr Lang, Nicloux, Rocques, Sanglé-Ferrière, Villa-Vecchia, Wauters.

Sur la proposition de M. Sonnié-Moret, la VIIIe section a émis le vœu suivant :

Comme elle l'avait déjà reconnu en 1896, lors du 2e Congrès de chimie appliquée, la VIIIe section pense à nouveau qu'il serait on ne peut plus utile, pour les bons résultats à retirer du Congrès, que les rapports annoncés comme devant être lus à ce dernier soient portés à l'avance à la connaissance des membres de la section.

Elle émet donc le vœu que ces rapports soient dorénavant imprimés à l'avance et distribués aux membres du Congrès, pour que ceux-ci puissent en prendre connaissance à loisir et, lors de la lecture en séance de section, apporter les observations et critiques que leur aura suggérées la lecture, à tête reposée, de ces rapports.

On pourrait, dans ces conditions, prendre des décisions et sanctionner celles-ci par des votes, toutes choses qui sont impossibles avec la façon actuelle de procéder.

La VIIIe section du IVe Congrès international de chimie appliquée, a émis, sur la proposition de M. Piutti, le vœu que la Commission internationale du prochain Congrès, ou bien le Comité provisoire de la ville où aura lieu le futur Congrès, adresse à tous les adhérents du Congrès actuel, au moins un an avant la date du Congrès, un questionnaire sur les principaux problèmes d'intérêt général qui devront être traités.

Section IX. — Photographie.

Cette section n'a tenu qu'une seule séance, par suite de la coïncidence du Congrès de photographie proprement dit.

Elle a entendu les très intéressantes communications de MM. Minovici, Namias, Marion, Gravier, Brassine, Zenger.

Section X. — Electrochimie.

Les travaux de cette section ont été suivis par un auditoire assidu et nombreux, et ce résultat est dû autant à la compétence et à la haute notoriété des rapporteurs, à la tête desquels occupe une place à part le dévoué, infatigable et illustre président du Congrès, M. Moissan, qu'à l'intérêt et à l'importance des questions traitées.

Par les nombreuses expériences qui ont accompagné les communications, celles-ci ont, en outre, acquis un intérêt tout particulier.

Les travaux de la section présenteront, pour ainsi dire, un tableau synoptique, ou mieux un inventaire de toutes les forces motrices naturelles actuellement exploitées dans le monde pour la fabrication des produits chimiques, et notamment du carbure de calcium.

C'est à MM. Gin, Petersen, Rossel, Mathews, Gall, etc., que l'on doit cet intéressant inventaire. On y voit que l'industrie du carbure de calcium, source de cette belle lumière de l'acétylène, a pris un développement prodigieux, qui n'est rien encore, comparé à celui que l'avenir nous réserve. C'est là une industrie colossale, dont l'humanité sera redevable à deux illustrations de la science chimique française, dont les noms nous sont chers : MM. Berthelot et Moissan.

M. Moissan, qui ne connait pas la fatigue, et dont les découvertes son inépuisables, a fait encore des communications sur la préparation du carbure de calcium pur, sur le carbure de néodyme, de praséodyme et de samarium.

Parmi les questions traitées dans cette section, je citerai, pour me borner, les suivantes :

Bonel : fabrication des percarbonates; Minet : l'électrochimie en 1900; Strauss : échantillonnage et analyse du carbure de calcium ; Lebeau : sur les siliciures de fer ; sur le glucinium et ses alliages; Stock : sur les borures de silicium.

Communications très intéressantes sur l'électrolyse, par MM. Brochet, Hollard et Marie ; différentes communications sur la production de l'acétylène et l'éclairage à l'acétylène.

La section a émis le vœu que les Compagnies de chemins de fer et de navigation étudient la question du transport du carbure de calcium.

Elle a terminé ses travaux en nommant une Commission chargée d'étudier les désignations unitaires fondamentales en électrochimie.

Cette Commission est ainsi composée :

MM. Moissan, Blondin, Guntz, Hollard, Gall, Lippmann, Dr Le Blanc, Dr Classen, Etard, Palmaer, Brochet, Lebeau, Muller et Marie.

Fr. Dupont.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les sulfates, les séléniates, les tellurates et les phosphates. — MM. TUNNELL et SMITH (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, t. XXI, p. 929). — Ayant constaté que HCl gazeux peut déplacer les acides tellurique et sélénique, les auteurs ont pensé qu'il serait ainsi possible de séparer ces acides d'avec SO^4H^2.

Dans le cas d'un séléniate et d'un sulfate, l'acide sélénique est entièrement chassé, mais SO^4H^2 est également déplacé en quantités variables suivant les conditions de l'expérience. Il en est de même avec les tellurates, mais les phosphates, dans des conditions analogues, ne sont pas attaqués. G. S.

Dosage rapide de la chaux dans les minerais de fer et la gangue, en présence des oxydes de fer et de l'alumine. — M. L. BLUM (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 153). — On dissout 5 gr. de matière dans HCl concentré, et on évapore à sec, pour rendre la silice insoluble. Après avoir repris le résidu par l'eau et HCl, on filtre pour séparer la silice, et on étend le liquide filtré à 500 cc. On prélève 50 cc., et on ajoute de l'acide tartrique en quantité telle qu'une addition d'ammoniaque ne produise plus aucun trouble. On précipite alors la chaux par l'oxalate d'ammoniaque (la précipitation doit se faire à chaud). Dans ces conditions, le fer et l'alumine restent dans la solution. Pour finir, on opère comme d'habitude. La chaux qu'on obtient ainsi renferme de petites quantités d'oxyde de fer, d'alumine et d'oxyde de manganèse ; mais l'erreur provenant de l'augmentation de poids due à ces oxydes se trouve compensée par la perte de la chaux, dont une petite portion reste dans la solution tartrique. L'erreur réelle ne dépasse guère 0,5 p. 100. J. W.

Emploi de l'acide succinique dans l'alcalimétrie. — M. le Dr EMIL PETERSEN (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1900, p. 688.) — D'après l'auteur, l'acide succinique permet de préparer facilement des liqueurs titrées exactes pour l'alcalimétrie. On rencontre aujourd'hui cet acide, dans le commerce, dans un état suffisant de pureté. Il suffit de le chauffer vers 70 degrés, jusqu'à poids constant, pour en chasser toute l'humidité (1/2 p. 100 environ). Pour contrôler la pureté du produit, l'auteur a fait des essais comparatifs à l'aide d'une solution normale d'HCl soigneusement titrée. Un volume déterminé de cette liqueur a été neutralisé tour à tour par des solutions N, N/2, N/5 de soude et de baryte,

La liqueur normale d'acide succinique, préparée par pesée directe et dissolution dans un volume d'eau déterminé, s'est comportée exactement, vis-à-vis des liqueurs titrées de soude et de baryte, comme la liqueur normale d'HCl. L'acide succinique, lorsqu'il est en poudre, se dissout rapidement dans l'eau. La solution ne se trouble nullement par addition d'eau de baryte ou de soude, et le virage de la phénolphtaléine est extrêmement net; il est encore très sensible avec 1/30 de cc. d'une solution N/5 d'eau de baryte.

J. W.

Dosage de la matière colorante dans la cochenille et le carmin. — M. G. F. MERSON (*Pharmaceutical Journal*, 1900, p. 309). — 5 décigr. de cochenille en poudre fine sont mis à bouillir avec 30 cc. d'eau et 5 gouttes d'ammoniaque ; le mélange est filtré sur un tampon d'ouate, et le marc est épuisé sur le filtre par une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100 cc. ; on prélève 25 cc. de liquide dans un flacon bouché ; on ajoute 5 cc. d'HCl, et on verse dans le mélange, d'abord par demi-cc., puis par dixièmes, une solution d'hypochlorite de soude contenant 1 p. 100 de chlore utile. La couleur rouge cerise primitive passe à l'orangé clair. On reconnaît la fin de la réaction à ce que l'addition de quelques gouttes d'hypochlorite dans le liquide au repos ne doit pas donner de différence de teinte perceptible. Le nombre de cc. employés, multiplié par 8, indique la quantité de solution nécessaire pour détruire la matière colorante de 1 gr. de cochenille.

Pour le carmin, on traite 1 décigr. seulement, et on opère comme pour la cochenille, sauf que l'ébullition et la filtration ne sont pas nécessaires.

A. D.

Dosage de l'acide oléique et de l'acide linoléique. — K. FAKSTEINER (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs u. Genussmittel*, 1900, p. 1). — L'auteur s'est proposé de trouver un procédé permettant la détermination quantitative de l'acide oléique. Il pensa, d'abord, arriver à ce résultat par la transformation de cet acide en acide élaïdique; il fit réagir, sur 1 gr. d'acide oléique, de 20 à 25 cc. de protoxyde d'azote gazeux à une température variant entre 10 et 20 degrés. Il trouva que 86 p. 100 seulement de l'acide oléique étaient convertis en acide élaïdique. Le sel plombique de l'acide élaïdique se comporte, vis-à-vis de l'éther et de la benzine, comme les sels de plomb des acides gras saturés.

La transformation des acides gras en sels de baryte a fourni à l'auteur de meilleurs résultats. L'oléate de baryte se dissout à chaud dans la benzine renfermant 5 p. 100 d'alcool à 90°. Lors-

qu'on refroidit cette solution, le composé se précipite sous forme d'une poudre cristalline, et la séparation est si complète qu'elle permet de doser ce produit. 100 cc de dissolvant ne retiennent que 0 gr. 015 d'oléate de baryte.

Les sels de baryte des autres acides gras non saturés restent en solution dans la benzine, tandis que les composés barytiques des acides gras solides ne sont pas solubles. On fera donc, d'abord, une première détermination de la totalité des acides gras solides, y compris l'acide oléique. La séparation de l'acide oléique s'obtient par la transformation en sels de plomb. On dissout les sels de plomb dans la benzine à une chaleur modérée ; en refroidissant la solution, les sels plombiques des acides gras solides se précipitent complètement, tandis que les sels de plomb des acides gras liquides restent en solution. C'est ainsi que l'auteur a pu doser l'acide oléique dans l'huile d'olive, le saindoux, l'huile d'arachide et le beurre de cacao. Cette méthode n'a pu être employée pour le beurre, l'huile de sésame et l'huile de coton, parce que ces produits fournissent trop de composés barytiques solubles dans la benzine. Dans ces conditions, la séparation de l'acide oléique se fait mal.

L'auteur décrit, en outre, une méthode de dosage de l'acide linoléique. Son procédé est basé sur l'insolubilité à froid de son dérivé tétrabromé dans l'éther de pétrole. Après avoir fait dissoudre les acides gras dans l'éther de pétrole (dans la proportion de 1 gr. d'acide pour 20 cc. du dissolvant), il ajoute une solution récemment préparée de 1 gr. de brome dans 20 cc. d'éther de pétrole. Le mélange, après avoir été abandonné à l'air pendant la nuit, est refroidi pendant quelques heures par de la glace. Le composé bromé est alors complètement précipité. On le filtre et on le lave à l'aide d'éther de pétrole refroidi. L'acide tétrabromostéarique ainsi obtenu est presque pur.

1 gr. de ce composé correspond à 0 gr. 4667 d'acide linoléique

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode :

	Acide linoléique p. 100 d'acides gras totaux
	—
Huile de coton	17,8
— sésame	12,6
— d'arachide	6,0
— d'amande	6,0
Graisse de cheval	9,9

J. W.

Beurre de cacao. — M. LEWKOWITCH (*Chemist and Druggist*). — L'analyse de quelques échantillons a donné les résultats suivants :

N° 1. Moyenne de produits commerciaux.

N° 2 : Beurre préparé par l'auteur.
N° 3. Beurre pur, conservé pendant dix ans en vase scellé.
N° 4. Beurre anglais pur et frais.
N° 5. Beurre hollandais pur et frais.

	1	2	3	4	5
	—	—	—	—	—
Point de fusion	26°6 à 28°	28°4	27°	28°33	27°2
— de saponification des acides gras	47°2 à 49°2	—	48°27	48°55	—
Indice de saponification	191.8 à 194.5	192.9	192	193.5	192.8
Indice de Reichert-Meissl	0.38 à 0.94	0.50	0.20	0.38	0.83
Indice d'iode	34.24 à 36.99	35.65	36.92	35.37	34.55

A. D.

Sur le rancissement du beurre. — M. J. HANUS (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genusmittel*, 1900, p. 324). — Après avoir passé en revue les opinions assez divergentes des chimistes qui ont étudié cette question, l'auteur cite ses propres travaux sur le même sujet.

Après de nombreuses expériences, il a pu établir que le rapport moyen entre les acides volatils et les acides gras totaux est de 1/10 pour les beurres frais, tandis qu'il n'est plus que de 1/25 pour les beurres rances. Pour des beurres très avancés, il a constaté une augmentation très forte de l'acidité totale, alors que l'acidité volatile restait à peu près stationnaire. Il en conclut que la décomposition des corps gras à molécule élevée est plus rapide que celle des glycérides à molécule plus faible. L'auteur a eu l'idée de soumettre à l'action du bisulfite de rosaniline le liquide provenant de la distillation des acides volatils de divers échantillons de beurre rance. Il a constaté ce fait singulier que, pour un grand nombre d'échantillons dont l'acidité totale était très élevée, le réactif des aldéhydes ne produisait aucune coloration, alors que, pour des beurres d'une acidité faible, le même réactif donnait lieu à une coloration rose très intense. Ces derniers échantillons possédaient, en outre, une odeur de rance très prononcée. La conclusion paraît être qu'il faut attribuer à des composés aldéhydiques l'odeur et le goût de rance de certains beurres faiblement acides. Il y a donc lieu d'établir une distinction entre les *beurres rances* et les *beurres acides*.

Actuellement, l'auteur se livre à des recherches pour découvrir la nature des aldéhydes qui semblent être la cause de l'odeur et du goût de rance.

J. W.

Dosage de l'amidon. — M. E. GIANTURCO (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1900, p. 329). — Ce procédé est basé sur l'action de l'alumine sur les liquides renfermant de l'amidon en suspension. L'amidon qu'on veut analyser est, d'abord, lavé à l'eau

froide et séché à l'air libre. On en pèse 2 gr. 50, qu'on agite dans un ballon avec 150 à 200 cc. d'eau et 15 cc. d'une solution titrée d'alun de potasse; on précipite par un léger excès d'ammoniaque; on recueille sur un filtre taré et séché à 100 degrés; on lave avec le moins d'eau possible, jusqu'à cessation de réaction de sulfate; on sèche à 100 degrés; on déduit du poids total le poids de l'alumine ajoutée; la différence est le poids de l'amidon.

La solution titrée d'alun contient, par cc., 0 gr. 060769, correspondant à 0 gr. 01 d'Al $(OH)^3$; 10 cc. suffisent pour 0 gr. 5 à 1 gr. 5 d'amidon, et 15 cc. pour 2 à 4 gr.

Pour doser l'amidon dans une farine, on opère sur 3 gr., dont on isole le gluten par la méthode ordinaire. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Chemisch-technische Untersuchungs méthoden. (*Méthodes d'analyse chimique appliquées à l'industrie*), par le Dr G. Lunge, professeur à l'Ecole polytechnique de Zurich, t. III de 1100 pages (Jules Springer, éditeur à Berlin). — Le troisième et dernier volume du remarquable *Traité d'analyse* du savant professeur suisse, qui vient de paraître, est conçu dans la même forme que les deux volumes précédents, tant au point de vue de la rédaction qu'à celui de l'impression, etc. Il comprend les chapitres suivants, rédigés chacun par un spécialiste de marque :

1° Pétrole, huiles minérales, paraffine, graisses consistantes et matières lubrifiantes (Dr Holde); — 2° Matières grasses, glycérine, savons, stéarine, vernis etc. (Dr Henriques); — 3° Résines, etc. (Dr Dieterich); — 4° Caoutchouc et guttapercha (Dr Henriques); — 5° Huiles essentielles (Dr Gildemeister); — 6° Sucres, etc. (Dr von Lippmann et Dr Pulvermacher); — 7° Bière (Dr Aubry); — 8° Vin (Dr Windisch); — 9° Amidon et dextrine (Prof. Dr Von Echenbrecher); — 10° Alcool, liqueurs, vinaigre (Dr Schüle et Dr Ekertz); — 11° Tannins (Prof. Councler); — 12° Cuirs (Dr Paessler); — 13° Papiers (Herzberg); — 14° Encres (Dr Neumann et Schluttig); — 15° Préparations organiques (Dr Messner); — 16° Tartrates et acide tartrique (Dr Rasch); — 17° Matières colorantes organiques et leurs matières premières, analyse des matières textiles (Prof. Gnehm). Le volume se termine par une table alphabétique très complète.

Comme on le voit par cette énumération, c'est grâce au choix judicieux de collaborateurs compétents, qui sont tous des savants émérites, en contact journalier avec la pratique industrielle, que M. le professeur Lunge est parvenu à mener à bonne fin une aussi lourde et délicate entreprise, celle de donner aux diverses industries intéressées un *Manuel de chimie analytique* absolument approprié aux besoins industriels. Cet ouvrage de 2.700 pages, illustrées d'environ 400 gravures, édité avec élégance, servira de guide sûr à tous les chimistes en contact avec les multiples industries

qui ont recours à cette science. C'est par l'application des méthodes analytiques bien étudiées et bien appropriées aux matières et produits industriels, que le chimiste attaché à une usine devient l'auxiliaire indispensable et bien apprécié de l'industriel. C'est à ce titre que nous recommandons chaudement ce remarquable ouvrage, espérant qu'il se trouvera bientôt un éditeur pour nous en offrir une édition française, dont le succès est certain, tous les autres ouvrages de M. Lunge ayant été traduits en français.

D. Sidersky.

Traité d'analyse théorique et pratique des substances minérales par les méthodes volumétriques et colorimétriques, par M.-E. Pozzi-Escot, 1 vol. de 243 pages, (Vve Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins). Prix 4 fr. 50.— Les méthodes d'analyse volumétriques et colorimétiques sont d'une grande commodité dans la pratique, et, pour beaucoup d'essais, tendent à remplacer les méthodes gravimétriques.

L'auteur a voulu répondre, dans tout le cours de cet ouvrage, aux besoins d'une classe nombreuse de personnes, qui, étudiant la chimie analytique quantitative, sont désireuses de s'initier rapidement aux méthodes d'analyse volumétriques et colorimétriques, qui ont rendu de si grands services et qui tendent de plus en plus à entrer dans la pratique courante des laboratoires de recherches industrielles et scientifiques ; à ce point de vue, l'ouvrage de M.-E. Pozzi-Escot rendra de précieux services.

L'ouvrage est divisé en deux parties : l'une, spécialement consacrée aux méthodes et aux principes, forme un tout à part, où se trouve exposé en quelques pages de lecture facile, tout ce qu'il est nécessaire de savoir pour appliquer, dans leur plus grande généralité, les méthodes d'analyse volumétrique. La rédaction en est faite de façon à éveiller, chez le lecteur à l'esprit original et indépendant, l'idée de nombreuses recherches.

La seconde partie, essentiellement pratique et qu'on serait peut-être tenté de qualifier d' « Aide-Mémoire », est mieux que cela ; c'est un véritable traité pratique, que la première partie a permis de résumer considérablement et où se trouvent décrites les méthodes les plus rationnelles de dosage des principaux produits de la chimie minérale.

Aussi sommes-nous convaincu que l'ouvrage de M. Pozzi-Escot trouvera auprès des chimistes un excellent accueil.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

L'emploi des substances chimiques antiseptiques pour la conservation des viandes. — Le Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine, dans sa séance du 31 août 1900, a entendu lecture d'un rapport de M. Riche relatif à l'emploi des substances chimiques antiseptiques pour la conservation des viandes à l'état frais.

Dans ce rapport, M. Riche commence par rappeler que, en 1878, le Conseil d'hygiène a émis l'avis qu'il n'y avait pas lieu d'autoriser la vente de viande fraîche conservée au moyen du borax.

En 1879, le Comité consultatif d'hygiène a émis l'opinion que le borax

était inoffensif et qu'il n'y avait pas lieu d'en interdire l'usage, mais cette même assemblée se prononça dans un sens opposé, en 1891, à la suite d'expériences de MM. Pouchet et et Bonjean, qui démontrèrent l'action énergique du borax sur le protoplasma et l'intensité de la désassimilation des albuminoïdes sous l'influence de ce sel.

La même année, Pasteur se fit l'avocat de la tolérance, à la condition que les commerçants fissent connaître la nature et les doses des substances chimiques ajoutées aux matières alimentaires mises en vente par eux.

Cette manière de voir ne rencontra qu'un petit nombre de partisans, et, en 1894, M. Riche conseillait à l'Administration de ne pas autoriser l'emploi des bisulfites pour la conservation des viandes, et, dans les conclusions de son rapport, il s'exprimait dans les termes suivants : « A mon « avis, on ne devrait modifier aucun produit naturel employé dans « l'alimentation ; mais, s'il en est un auquel il est défendu de toucher, c'est « assurément la viande ».

Le 30 août de la même année, M. Nocard présentait un nouveau rapport rappelant que le Conseil d'hygiène avait toujours été opposé à tout procédé consistant dans l'emploi de produits antiseptiques, même inoffensifs à haute dose pour assurer ou prolonger la conservation des matières alimentaires d'origine animale.

Le 6 novembre 1896, M. Armand Gautier présentait au Conseil d'hygiène un autre rapport concernant l'emploi d'un antiseptique anglais, le *formalin*, et il demandait que la vente de ce produit ne fût pas autorisée, attendu que les antiseptiques, en général, sont des agents inhibiteurs de la vitalité des cellules et qu'il y a toujours des inconvénients à les employer journellement à l'intérieur.

A propos des conclusions du rapport de M. Armand Gautier, M. Schutzemberger fit remarquer que l'aldéhyde formique ne semblait pas présenter les mêmes inconvénients que d'autres antiseptiques, parce qu'elle forme, avec les albuminoïdes, des combinaisons insolubles inactives, ce qui n'est pas le cas pour les autres antiseptiques, comme l'acide borique, l'acide salicylique, etc., qui restent non modifiés dans la substance à laquelle ils ont été ajoutés.

Cette objection n'a pas convaincu la majorité du Conseil d'hygiène, qui a adopté les conclusions du rapport de M. A. Gautier, et le Ministre de l'intérieur a rendu, le 18 octobre 1897, sur la proposition du Comité consultatif d'hygiène, un arrêté prohibant la vente des aliments traités au *formalin*.

Au Congrès de médecine qui a eu lieu récemment, on s'est préoccupé de la question de la conservation des viandes par les agents chimiques, et, après un rapport de MM. Brouardel et Pouchet, le Congrès a voté le vœu que, « étant donnés les accidents signalés par les auteurs des diffé« rents pays, résultant de l'usage habituel d'aliments ou de boissons « dont la conservation a été assurée par des substances chimiques, l'em« ploi de ces produits (borax, acide salicylique, formol, saccharine) soit « prohibé dans les matières alimentaires. »

Au Congrès d'hygiène, la même question ne pouvait guère ne pas être traitée ; M. Bordas a présenté un travail concluant à l'interdiction de l'emploi des antiseptiques, quels qu'ils soient, nocifs ou non, dans toutes les substances alimentaires.

A la suite de la lecture du rapport de M. Bordas, une discussion très

complète a eu lieu ; de nombreux congressistes français et étrangers ont pris la parole, et, à une très forte majorité, les conclusions du travail de M. Bordas ont été adoptées.

Tels sont les arguments invoqués par M. Riche dans son rapport, dans le but de mettre au point la question posée par l'Administration au moment où elle se propose de rendre une ordonnance interdisant l'emploi des substances chimiques pour la conservation des viandes.

« Cette ordonnance, dit M. Riche en terminant, ne doit être applicable « ni au sel marin, qui est considéré, dans tous les pays, comme une « substance alimentaire, ni au nitre (nitrate de potasse), qui a été usité « de tout temps dans la charcuterie pour donner une teinte rouge à la « viande de porc et en faire des préparations spéciales qui ont des carac- « tères distincts de la viande fraîche. Ces deux substances ne sont pas « employées, comme le borax, l'acide borique, les sulfites, l'acide salicy- « lique, le fluorure de sodium, dans le but de conserver des aliments « douteux de basse qualité ou pour masquer un commencement d'alté- « ration, ce que l'ordonnance projetée a pour but d'empêcher ».

Décret relatif à l'admission temporaire des thés destinés à la fabrication de la caféine. — Le Président de la République française,

Sur le rapport du Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et des télégraphes,

Vu l'article 5 de la loi du 5 juillet 1836 ;

Vu l'article 13 de la loi du 11 janvier 1892 ;

Vu la loi du 8 mai 1900 ;

Vu l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures du 8 août 1900,

Décrète :

Article premier. — Les thés et déchets de thés importés soit par terre, soit par mer, pourront être admis temporairement en franchise de droits pour la fabrication de la caféine destinée à l'exportation.

Art. 2. — Les déclarations pour l'importation temporaire des thés et déchets de thés ne pourront être reçues que dans les ports d'entrepôt réel et dans les bureaux ouverts à l'importation des marchandises taxées à plus de 20 fr. les 100 kilogr.

Les opérations de réintégration en entrepôt et de réexportation de la caféine seront limitées aux douanes de Paris, Marseille et Lyon.

Art. 3. — La fabrication de la caféine ne pourra avoir lieu que dans les localités où il existe un service des douanes ou des contributions indirectes.

Les soumissions d'admission temporaire de thés et de déchets de thés ne pourront être souscrites que par des fabricants de produits chimiques et pharmaceutiques.

Les thés et déchets de thés déclarés pour la fabrication de la caféine seront, à la sortie d'entrepôt, escortés par le service des douanes jusqu'aux établissements situés à la résidence. En cas de transport sur une autre localité, les colis seront plombés et accompagnés d'un acquit-à-caution que le service des douanes ou le service des contributions indirectes du lieu de destination déchargera, après constatation de l'identité de la marchandise et de l'intégrité du plombage.

Jusqu'au moment de la mise au travail, les thés et déchets de thés

seront emmagasinés dans un local préalablement agréé par le service et fermant à deux serrures, la clef de l'une d'elles restant aux mains du service des douanes ou des contributions indirectes. Il sera établi un compte ouvert présentant, d'une part, les poids des thés et déchets de thés emmagasinés, et, d'autre part, les poids de ces matières successivement extraites du magasin, ainsi que le poids de la caféine provenant des manipulations correspondantes.

Art. 4. — Lorsque les fabricants voudront mettre en œuvre les thés et les déchets de thés, ils devront en prévenir le service chargé de la surveillance par une déclaration écrite, établie quarante-huit heures à l'avance et spécifiant l'heure et la durée probable de l'opération. Ainsi avertis, les agents se rendront à l'usine, constateront le poids des thés et des déchets de thés extraits du magasin et assisteront à leur dénaturation par l'addition d'une bouillie composée de 1.000 parties d'eau, 100 parties de sulfate de cuivre et 50 parties de carbonate de soude. A cet effet, les thés et déchets de thés devront, d'abord, être finement pulvérisés; immédiatement après, ils seront mélangés à cette bouillie en quantité égale, c'est-à-dire que 100 kilogr. de thé devront être arrosés de 100 kilogr. de bouillie.

Art. 5. — A chaque importation déclarée pour l'admission temporaire, les laboratoires du ministère des finances détermineront, par l'analyse, la teneur en caféine des thés et déchets de thés présentés.

Pour l'analyse des échantillons prélevés à cet effet, on emploiera la méthode de MM. Doumergue et Nicolas, ci-après indiquée ;

« On pèse 5 gr. de feuilles de thé grossièrement pulvérisées, qu'on fait bouillir pendant quelques minutes dans 60 gr. d'eau distillée; dans cette solution bouillante, on verse 100 c. cubes d'une solution d'acétate mercurique à 3 pour 100; on fait bouillir encore pendant quelques instants le thé; on jette le tout sur un filtre mouillé, et l'on épuise par l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage passe incolore.

« On obtient environ 300 c. cubes de liquide, qu'on évapore au bain-marie; quand le volume évaporé atteint 20 c. cubes environ, on ajoute 2 gr. de magnésie et 15 gr. de verre pilé ou de sable quartzeux lavé et calciné ; le mélange est désséché complètement au bain-marie, et la masse obtenue est épuisée dans l'appareil de Soxhlet au moyen d'un mélange à poids égaux de benzine et de chloroforme ; la solution est évaporée, et l'on obtient ainsi la caféine souillée seulement par une très faible quantité de matière cireuse. »

L'importateur s'engagera, par une soumission cautionnée, à réexporter ou à réintégrer en entrepôt, dans un délai qui ne pourra excéder trois mois, une quantité de caféine correspondant au rendement constaté par les laboratoires.

La caféine déclarée pour la réexportation ne sera acceptée à la décharge du compte qu'après analyse.

Art. 6. — La caféine provenant des thés et déchets de thés admis temporairement pourra, après sa constitution en entrepôt, être livrée à la consommation sous le payement du droit applicable au produit fabriqué.

Art. 7. — Le service aura toujours la faculté de procéder au recensement des stocks en magasin.

Art. 8. — Toute substitution, toute soustraction, tout manquant ou tout abus constatés par le service des douanes ou des contributions indi-

rectes, donneront lieu à l'application des pénalités et interdictions prononcées par l'article 5, section II, de la loi du 5 juillet 1836.

Art. 9. — Le Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et des télégraphes et le Ministre des finances sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* et inséré au *Bulletin des lois*.

Fait à Paris, le 6 octobre 1900.

EMILE LOUBET.

Par le Président de la République,
Le Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et des télégraphes,
A. MILLERAND.

Le Ministre des finances,
J. CAILLAUX.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 14 mai au 6 juin 1900 (1).

300.469. — 19 mai 1900. — **Bilbie Wanklyn et Artz.** — Système d'appareil propre à extraire l'oxygène de l'air.

300.892. — 1er juin 1900. — **Jaubert.** — Préparation d'hydrates de peroxydes alcalino-terreux et autres.

300.901. — 2 juin 1900. — **De Haen.** — Fabrication d'acide chlorhydrique chimiquement pur,

300.994. — 6 juin 1900. — **Corbett.** — Procédé perfectionné pour la fabrication du carbonate de plomb $Pb\ CO^3$ ou $2Pb\ CO^3 + Pb\ H^2O^2$ (blanc de céruse).

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Distinctions honorifiques. — A l'occasion de l'Exposition universelle, MM. Arpin et Sidersky, membres du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, ont été promus au grade d'*Officiers du Mérite agricole.*

M. Piron, également membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Chevalier du Mérite agricole.*

A ces trois collègues, sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE connaissant l'analyse et la fabrication des produits céramiques désire trouver un emploi. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche des chlorates et des bromates au moyen de la strychnine.

Par M. Fages, professeur à l'Université de Madrid.

La coloration rouge que prend la solution nitrique de strychnine, quand on l'additionne de chlorate potassique est bien connue. Cette réaction est peu sensible pour l'alcaloïde, car elle ne se manifeste que lorsque la strychnine existe en quantité beaucoup plus grande que le chlorate, un excès de celui-ci diminuant la coloration, au lieu de l'augmenter. J'ai appliqué ces faits à la recherche des chlorates.

La solution de strychnine qui convient, pour effectuer la recherche des chlorates, s'obtient en faisant dissoudre à froid 0 gr. 81 de strychnine dans 24 cc. d'acide nitrique à 36° (D = 1.334). Une solution plus diluée ou un acide plus faible diminuent la sensibilité de la réaction. Une solution plus riche en strychnine ou un acide plus concentré produit un liquide jaune rougeâtre, assez intense par lui-même, qui peut donner des doutes. De toutes façons, le réactif n'est pas durable : après 24 heures, et même avant, la réaction ne se produit pas, ou bien elle est beaucoup moins sensible.

La réaction peut se faire avec le chlorate dissous, ou mieux encore solide, et en ajoutant le réactif au chlorate, ou, inversement, le chlorate au réactif. Le plus important, c'est que le réactif prédomine notablement, surtout si le chlorate est dissous. J'emploie 1 cc. de réactif pour 1 à 2 gouttes de solution de chlorate. La coloration apparaît de suite ou quelques secondes après, si la quantité de chlorate n'est pas trop faible. S'il y a très peu de chlorate, elle ne se produit qu'au bout de 15 ou 20 minutes. Une goutte de solution contenant 0 gr. 0001 de chlorate potassique a produit une coloration rouge intense avant cinq minutes. La réaction est applicable à de petites quantités plutôt qu'à de grandes.

Les hypochlorites, le chlore et l'acide chlorhydrique empêchent la coloration ou font disparaître celle qui a été obtenue. Le même fait se produit avec le chlorure ferrique ajouté en grande quantité. Les chlorures n'empêchent la coloration que lorsqu'ils existent dans la solution en quantité considérable. Le

brome, ajouté en quantité suffisante, décolore aussi le liquide, en produisant le précipité jaune que donnent les solutions de strychnine avec le brome en excès.

Les nitrites empêchent aussi la coloration de se produire, à moins que la solution n'ait été additionnée d'avance d'acide nitrique.

Les iodates et les perchlorates ne donnent pas de coloration avec le réactif et n'empêchent pas celle des chlorates de se produire. Les permanganates sont décolorés et ne gênent pas non plus la réaction des chlorates, de sorte qu'en ajoutant au réactif un mélange de permanganate et de chlorate, la coloration du premier disparait et la coloration rouge caractéristique des chlorates apparaît.

En agitant avec le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, la benzine, etc., la solution rouge provenant de l'action du réactif sur les chlorates, celle-ci ne se décolore pas.

Les bromates agissent exactement comme les chlorates.

En résumé, nous considérons cette réaction comme caractéristique des chlorates et bromates ; elle est très utile, à cause de sa sensibilité et de sa simplicité. Elle n'exige pas l'emploi de l'acide sulfurique, dont les inconvénients sont bien connus. La réaction présente encore l'avantage de pouvoir être appliquée en présence des nitrates, nitrites, perchlorates, iodates, permanganates, etc..

Analyse des cuivres et des mattes industrielles.

Par M. P. Truchot.

Dans un travail publié dans ce journal (1), M. A.Hollard décrit la méthode d'analyse des cuivres actuellement employée au laboratoire de la Compagnie française des métaux.

Parmi les impuretés du cuivre signalées dans ce travail, M. Hollard a omis le manganèse, lequel se trouve cependant assez fréquemment dans les cuivres et les mattes industrielles.

Nous citerons, à titre d'exemple, les cuivres et mattes du Boléo et certains cuivres d'Arizona (Clifton, Bisbec).

Or, la présence de cet élément suffit, même en très petite quantité, à fausser les résultats obtenus dans le dosage du plomb et dans celui du nickel et du cobalt.

En effet, dans les conditions indiquées du dosage électrolytique du plomb en solution nitrique, le manganèse se dépose sur l'anode en plus ou moins grande quantité sous forme de bioxyde,

(1) Voyez *Annales de chimie analytique*, *1900*, p. 323.

en même temps que le bioxyde de plomb, quelles que soient l'intensité du courant et l'acidité de l'électrolyte.

D'autre part, dans le dosage électrolytique du nickel et du cobalt, en solution à l'état de chlorure ou de sulfate double ammoniacal, le manganèse, pendant toute la durée de l'électrolyse, se précipite sur la cathode par suite de la suroxydation du sel de protoxyde, sous forme de peroxyde très adhérent, lequel altère plus ou moins, selon la quantité déposée, l'exactitude du dosage du nickel et du cobalt.

Pour remédier à ces deux graves inconvénients, nous employons depuis quelque temps la méthode suivante, laquelle nous a toujours donné de bons résultats.

Dosage du plomb. — On opère sur 5 ou 10 grammes de cuivre ou de matte, qu'on dissout dans 25 ou 50 cc. d'AzO^3H dilués convenablement, et l'on ajoute, à la fin de l'attaque, soit un peu de brome (1), soit un peu d'eau oxygénée, pour faire disparaître le soufre non oxydé.

On fait bouillir et on filtre, dans le cas où il y aurait un résidu quelconque pouvant contenir un peu de sulfate de plomb ; puis on électrolyse la solution filtrée, en réunissant le cône de dépôt au pôle positif. L'intensité du courant employé, pour une surface de 0 décimètre carré 8, est de 0 ampère 8 à 1 ampère 2. Au bout de 15 à 18 heures, le plomb et une quantité variable de manganèse se sont déposés. On lave le cône deux ou trois fois à l'eau, sans interrompre le courant, et l'on redissout aussitôt les oxydes dans quelques gouttes d'HCl. On évapore ensuite avec SO^4H^2 jusqu'à production de fumées blanches. On reprend par l'eau et on filtre sur le premier filtre, puis on lave soigneusement à l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

On reprend ensuite le tout à chaud par une dissolution saturée d'acétate d'ammoniaque, afin de redissoudre la totalité du sulfate de plomb. On acidifie ensuite par 60 cc. d'AzO^3H. On fait bouillir pendant quelques minutes ; on laisse refroidir et on électrolyse de nouveau. Le nouveau dépôt, bien exempt de manganèse, est lavé à l'eau, à l'alcool, puis chauffé à 190-200 degrés. On pèse ensuite le bioxyde de plomb obtenu.

Dosage du nickel, du cobalt et du manganèse. — La liqueur provenant de l'électrolyse de 5 à 10 grammes de cuivre est évaporée, jusqu'à production de fumées blanches de SO^4H^2, puis reprise par l'eau et HCl. On précipite ensuite par un courant d'hydrogène

(1) Dosage du soufre, par P. Truchot ; *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 374.

sulfuré, afin d'éliminer l'arsenic, l'antimoine, l'étain, etc.. On filtre; on fait bouillir et on peroxyde par un peu d'eau de brome. On sépare ensuite le fer par le carbonate d'ammoniaque à la manière ordinaire. On filtre; on lave et on répète la précipitation, si cela est nécessaire. On concentre à environ 100 cc.; on neutralise par l'ammoniaque, puis on ajoute 25 cc. d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 100 gr. par litre, et 100 cc. d'ammoniaque pure. La solution est ensuite agitée mécaniquement pendant un quart d'heure. Dans ces conditions, le manganèse seul se précipite sous forme de posphate ammoniaco-manganeux, blanc rosé, tandis que les phosphates doubles de nickel et de cobalt restent dissous à la faveur de l'excès d'ammoniaque. Si l'opération est bien conduite, tout le manganèse est ainsi séparé. On laisse reposer, puis on filtre dans un vase à électrolyse et on lave à plusieurs reprises. On complète à 300 cc. et on introduit les électrodes; on recouvre avec une plaque de verre perforée et on fait passer le courant. Le nickel et le cobalt sont ainsi précipités complètement en une nuit, sous forme d'un dépôt brillant, métallique, très adhérent. L'intensité du courant, pour une surface de 0 décimètre carré 8, doit être de 0,5 à 1 ampère. Il est bon d'augmenter cette intensité à la fin de l'électrolyse. On lave la cathode deux ou trois fois à l'eau, puis à l'alcool; on dessèche à l'étuve et on pèse.

S'il est nécessaire de doser le cobalt, on procède par la méthode ordinaire au nitrite de potassium, après redissolution préalable des deux métaux dans AzO^3H. Le phosphate double manganeux recueilli est redissous dans HCl, sur le filtre ; ce dernier est bien lavé, puis, dans la liqueur obtenue, on le dose par la méthode de Guyard modifiée, à l'aide du permanganate de potassium en solution neutre. Tous les détails de cette dernière méthode sont excellemment présentés dans l'ouvrage de M. Campredon.

Recherche de l'orseille dans les vins.

Par M. R. Truchon, chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris.

Dans une note que nous avons publiée au mois d'août dernier (1), nous recommandions pour la recherche des colorants dans les vins, la teinture d'un mouchet de laine à l'ébullition dans le vin préalablement acidulé.

L'emploi fréquent que l'on fait depuis quelques temps d'une

(1) *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 292.

orseille ne passant pas dans l'alcool amylique ammoniacal a particulièrement attiré notre attention.

Aux réactions déjà connues pour la recherche de ce colorant nous joignons le procédé suivant :

Dans 50 cc. de vin, acidulé par 1 cc. de SO^4H^2 au 1/10, on plonge un mouchet de laine et on porte à l'ébullition pendant 5 minutes ; on retire le mouchet, et, après l'avoir lavé, on le plonge dans une capsule contenant de l'eau ammoniacale.

Avec les vins naturels le mouchet prend une teinte vert sale ; dans le cas d'addition d'orseille ou de sulfo d'orseille, il se développe une teinte violette plus ou moins intense suivant la quantité de colorant ajouté.

Sur la solubilité de quelques oxydes métalliques dans le salicylate de soude et le salicylate d'ammoniaque.

Par M. Jules Wolff.

Il est peut-être intéressant, au point de vue analytique, de signaler aux lecteurs des *Annales de chimie analytique* la propriété que possèdent les salicylates de soude et d'ammoniaque, en solution concentrée, de dissoudre certains oxydes métalliques hydratés récemment précipités.

La proportion d'oxyde qui se dissout varie avec la concentration des liqueurs. La solution ferrique est d'un beau rouge. La solution cuivrique est d'un beau vert émeraude. La solution d'alumine est incolore.

L'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout instantanément à froid, et sa solubilité est très grande. Les hydrates d'oxyde de fer et d'alumine ne se dissolvent bien qu'à chaud, vers 80 degrés.

Action de la soude sur les solutions de ces oxydes dans le salicylate de soude.

	Petit excès de soude	Soude concentrée
	—	—
Solution ferrique (rouge).	La teinte s'éclaircit	L'oxyde de fer se précipite
» cuivrique (verte).	Vert émeraude	Coloration bleue magnifique
» d'alumine.......	Rien	Rien

Action de l'ammoniaque sur les solutions de ces oxydes dans le salicylate d'ammoniaque.

	Petit excès d'ammoniaque	Grand excès d'ammoniaque
	—	—
Solution ferrique........	Pas de précipité	Pas de précipité
» cuivrique......	Vert émeraude	Bleuit
» d'alumine......	Pas de précipité	Pas de précipité

Si, dans une solution d'oxyde de fer et d'alumine dans le salicylate d'ammoniaque ammoniacal, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, le fer est précipité complètement à l'état de sulfure, et l'alumine reste dans la solution. Pour avoir l'alumine, il suffit de filtrer la liqueur et de l'évaporer au bain de sable, en ne dépassant pas 200 degrés. Si l'opération a été bien conduite, il ne doit rester, comme résidu, que l'alumine, accompagnée de très peu de matière organique.

Nous insistons tout particulièrement sur la propriété que possède la solution d'oxyde cuivrique dans le salicylate de soude de se transformer, par un grand excès de soude, en un salicylate cupro-sodique qui rappelle, par sa belle couleur bleue et ses propriétés chimiques, le tartrate cupro-sodique ou potassique. En effet, le salicylate cupro-sodique ne se trouble pas, par une ébullition prolongée, en présence d'un grand excès de soude; mais, si l'on ajoute, à l'ébullition, une solution de glucose ou de sucre inverti, on voit la liqueur se décolorer progressivement, en même temps qu'il se dépose de l'oxydule rouge de cuivre.

La fin de la réaction est très nette.

Nous avons obtenu le salicylate cupro-sodique

$$CO^2Na - C^6H^4 - O - Cu - O - C^6H^4 - CO^2Na$$

en beaux cristaux de couleur vert-mousse, qui, vus au microscope, se présentent sous forme de lamelles vertes. A l'air sec, ces cristaux perdent rapidement leur eau de cristallisation. L'alcool fort les déshydrate instantanément. Le produit anhydre est vert-clair; il se dissout dans l'eau, en lui communiquant une belle coloration vert-émeraude.

Un excès de soude colore la liqueur en bleu, en donnant naissance à un nouveau composé cuivrique que nous n'avons pu analyser.

Nous pensons pouvoir appliquer cette méthode à la préparation d'autres salicylates.

Dosage de l'azote nitrique dans les substances explosibles ou non.

Par M. H. Pellet.

M. F. Baucher a publié une note à ce sujet dans le numéro des *Annales de chimie analytique* d'octobre 1900, page 373. Il se sert de la méthode Schlœsing plus ou moins modifiée, mais cette méthode nécessite encore l'emploi d'un courant d'acide carbonique.

Nous avons appliqué la méthode Schlœsing au dosage de l'azote dans tous les produits nitrés, explosifs ou non, sans aucune modification spéciale; mais, lorsque les substances sont insolubles, comme le coton-poudre, on met la matière dans le ballon en présence de l'eau seule et on fait bouillir pour chasser l'air.

On introduit par le tube-entonnoir le sulfate de protoxyde de fer (ou le sulfate double de fer et d'ammoniaque), additionné d'acide chlorhydrique, et aussitôt la réaction commence et continue comme s'il s'agissait d'un nitrate ordinaire.

Pour certains produits explosifs, tels que la nitroglycérine, on opère par dissolution, absolument comme pour un nitrate.

Pour quelques produits, on peut même mettre l'acide chlorhydrique pur avec l'eau et la matière et introduire le sel de fer en solution concentrée, après que l'air a été chassé.

Pour éviter toute correction relative à la pression et à la température, nous préférons, dans tous les cas, faire un dosage comparatif au moyen d'une solution titrée de nitrate de potasse, mais en prenant un volume variable suivant les cas, volume tel que le volume de bioxyde d'azote dégagé soit très voisin de celui obtenu par l'analyse du produit. On opère ainsi dans des conditions identiques. Nous croyons aussi qu'il est inutile de recevoir le gaz dans une cuve plus ou moins chargée de potasse.

En ayant une grande cuve, comme celle qu'on a en général pour le procédé Schlœsing, la condensation de l'acide chlorhydrique se fait bien, pourvu que la température ne soit pas trop élevée.

Nous avons publié notre procédé de dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1876, 2e semestre, p. 483 (P. Champion et H. Pellet).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche du cuivre. — M. BELLOCQ (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 15 octobre 1900, p. 363). — L'auteur utilise, pour la recherche du cuivre, le réactif zincique dont il a indiqué l'emploi pour le dosage de l'acide urique (1),

Si on laisse tomber une goutte de solution de sulfate de cuivre

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1900*, p. 382.

à 1 p. 100 dans un litre d'eau potable, qu'on ajoute du réactif zincique goutte à goutte jusqu'à réaction, nettement alcaline, et qu'on abandonne au repos complet pendant 4 à 5 heures, jusqu'à limpidité parfaite, il se forme un précipité floconneux allant du blanc pur au gris sale, jaune ou brun, selon la propreté de l'eau.

En ajoutant à ce précipité, recueilli dans une petite capsule de porcelaine et séché, un petit excès d'HCl, puis d'ammoniaque, on obtient la couleur bleue caractéristique du cuivre.

Cette réaction est d'une grande sensibilité.

Solubilité du phosphate tricalcique dans les eaux des sols, en présence de l'acide carbonique. — M. TH. SCHLŒSING (*Comptes rendus* du 16 juillet 1900, p. 149). — On admet généralement que l'acide carbonique contenu dans les eaux des sols facilite la dissolution du phosphate tricalcique employé comme engrais et contribue ainsi à sa diffusion et à son assimilation.

Dans une étude sur les petites quantités d'acide phosphorique contenu dans les eaux des sols, M. Schlœsing fils a établi que l'acide carbonique libre, présent dans ces eaux, n'ajoute rien à la proportion de l'acide phosphorique dissous, quand il est accompagné de la quantité de bicarbonate de chaux répondant à sa tension. Cette passivité de l'acide carbonique, observée en opérant sur le mélange des phosphates divers contenus dans les sols, devait probablement se retrouver en opérant sur du phosphate tricalcique seul. Pour se rendre compte de l'exactitude de ce fait, l'auteur a préparé du phosphate tricalcique pur, en saturant une solution d'acide phosphorique pur par des additions successives d'un lait étendu de chaux pure, jusqu'à neutralité. Le précipité pulvérulent, lavé à l'eau bouillie, a été ensuite séché à basse température (environ 60 degrés). Malgré les précautions prises pour éviter l'action du contact de l'air, le phosphate ainsi obtenu contient une petite quantité de carbonate de chaux; mais, on peut y doser l'acide carbonique et la chaux correspondante, et en tenir compte dans l'expression des résultats.

En comparant les résultats obtenus par M. Schlœsing sur la solubilité du phosphate tricalcique :

1° dans l'eau distillée bouillie;

2° dans des solutions d'acide carbonique seul à diverses concentration ;

3° dans des solutions d'acide carbonique et de bicarbonate de chaux à diverses concentrations, on constate nettement :

Que le phosphate tribasique est extrêmement peu soluble dans l'eau distillée privée d'acide carbonique par ébullition.

Qu'il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique en

quantité d'autant plus forte que la proportion d'acide est plus considérable.

Qu'il devient extrêmement peu soluble, si l'acide carbonique est accompagné, dans sa solution, de la quantité de bicarbonate calcique qui correspond à sa tension.

On peut remarquer que les solutions dans lesquelles les tensions de l'acide carbonique resté libre à côté du bicarbonate de chaux étaient plus considérables que les tensions observées dans les eaux des sols, n'ont dissous que des quantités d'acide phosphorique comprises entre 0 milligr. 8 et 1 milligr. 77. Si l'on remarque, de plus, que la solution qui se rapproche le plus de celle des eaux des sols n'a dissous que 0 milligr. 38 d'acide phosphorique, soit la moitié de ce qu'a dissous l'eau bouillie (0 mil. 74 par litre), on peut admettre que les solutions qu'on rencontre ordinairement dans les sols ne dissoudraient pas plus de phosphate tribasique que l'eau bouillie et que, par conséquent, l'acide carbonique de ces solutions n'ajoute rien à la solubilité du phosphate, quand il est associé à la quantité de bicarbonate calcique répondant à sa tension, ainsi qu'il arrive dans les sols qui ne sont pas absolument dénués de calcaire.

Il est probable que cette conclusion s'étend aux phosphates naturels employés comme engrais, puisque, plus cohérents que le phosphate artificiel, ils doivent aussi être doués d'une résistance plus grande à l'action de l'acide carbonique.

G. S.

Purification des eaux par le chlore, le brome et l'iode. — M. MALMÉJAC (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1900). — Parmi les oxydants recommandés pour stériliser l'eau, on a proposé le chlore, le brome et l'iode ; d'après Traube et Bassenge, le chlore détruirait le coli-bacille et le bacille d'Eberth dans une eau après dix minutes de contact, à la dose de 0 gr. 0978 par litre ; d'après Schumburg, le brome produirait le même résultat à la dose de 0 gr. 04, au bout de cinq minutes, et l'iode, d'après Allain, détruirait, après une demi-heure, à la dose de 0 gr. 01, tous les germes pathogènes non sporulés et la majorité des saprophytes.

Afin de contrôler l'exactitude de ces assertions, M. Malméjac a pris une eau très souillée, qu'il a traitée par chacun des trois halogènes en question, à la dose de 1 centigr. par litre, et la durée du contact a été d'une demi-heure ; M. Malméjac s'est débarrassé de l'excès d'oxydant par l'hyposulfite de soude.

Il a dosé les matières organiques et l'oxygène par le procédé Lévy, l'ammoniaque libre et albuminoïde par le procédé Wanklyn et Chappmann. La numération des germes a été faite huit jours après ensemencement sur plaques de gélatine nutritive.

Les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau suivant et exprimés en milligr. par litre :

	Eau non traitée	Eau traitée par le chlore	Eau traitée par le brome	Eau traitée par l'iode
	—	—	—	—
Matières organiques en milieu alcalin....................	4.4	3.2	4.0	3.8
Matières organiques en milieu acide.....................	4.6	3.6	3.8	4.2
Ammoniaque libre...........	traces	traces	traces	traces
— albuminoïde....	0.24	0.16	0.22	0.22
Oxygène (premier jour)......	9.6	11.6	11.3	10.6
— (vingtième jour)....	12.9	15.3	14.2	13.1
Germes....................	17500	300	190	90

Les chiffres de ce tableau montrent que les oxydants employés détruisent imparfaitement les matières organiques ; le chlore, qui agit le mieux, n'en détruit que 25 p. 100.

Les auteurs qui ont recommandé l'emploi des halogènes pour la stérilisation de l'eau ne se sont préoccupés que de leur action au point de vue de la diminution des germes, qui est réelle, mais on ne saurait négliger la matière organique, qui constitue une souillure dont on doit tenir le plus grand compte. M. Malméjac estime donc que l'analyse bactériologique ne saurait être considérée comme suffisante pour conclure à la potabilité d'une eau ; l'essai chimique doit intervenir, et les deux analyses doivent se compléter réciproquement.

L'examen du tableau montre encore que l'eau non traitée renfermait une assez forte proportion d'ammoniaque albuminoïde ; le chlore en a détruit une partie ; le brome et l'iode ont été moins actifs.

Le dosage de l'oxygène, le premier et le vingtième jour, offre, pour l'eau non traitée, un cas intéressant : dans cette eau, manifestement souillée, l'oxygène a augmenté ; il en a été de même après purification.

Lorsque l'iode est employé en solution aqueuse, l'oxygène augmente, comme l'indique le tableau ; il se produit, au contraire, une diminution, si l'on se sert d'une solution alcoolique d'iode.

Caractérisation de la cystine et son influence sur la contamination des eaux. — M. CAUSSE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 mars 1900). — M. Causse se sert, pour caractériser la cystine dans les eaux, d'un réactif très sensible, le chloromercurate de p-diazobenzène-sulfonate de sodium, qui donne, avec ce corps, une coloration jaune orangé dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de cystine.

Pour préparer ce réactif, on dissout 50 gr. de p-amidobenzène-sulfonate de sodium dans 1 litre environ d'eau distillée ; on décolore au noir et on filtre ; d'autre part, on prépare une solu-

tion saturée à froid de bichlorure de mercure et une solution saturée à froid de chlorure de sodium ; dans la solution de p-amidobenzène-sulfonate de sodium, on verse 1 litre de sublimé ; il se fait un précipité blanc de chloromercurate ; on laisse reposer ; on lave à l'eau distillée et on ajoute un demi-litre de solution de chlorure de sodium ; le chloromercurate se dissout lentement ; après deux jours de contact, on obtient une liqueur incolore ; sur la combinaison mercurielle ainsi préparée, on fait agir une solution diazotante, qu'on prépare en dissolvant 4 gr. de nitrite de potasse dans un litre d'eau ; on doit aussi se procurer une solution saturée d'acide sulfureux exempte de composés nitrés.

Pour se servir du réactif, on prend 100 cc. de l'eau à analyser; on ajoute successivement 5 cc. de chloromercurate, 2 cc. de nitrite de potasse et 15 gouttes d'HCl normal ; on agite et on place le flacon dans un lieu obscur. Si l'eau est cystinée, il se développe une coloration jaune orangé, qui atteint son maximum d'intensité au bout de six heures. On ajoute alors 25 cc. de solution saturée d'acide sulfureux, et on abandonne le tout pendant deux heures.

Si l'eau ne contient pas de cystine, l'acide sulfureux fait disparaître la couleur jaune du mélange, qui devient incolore.

Si l'eau est légèrement cystinée, la coloration jaune est réduite par l'acide sulfureux, mais le ménisque de la surface du liquide conserve sa coloration orangée.

Avec les eaux fortement cystinées, la coloration jaune orangé s'étend à tout le liquide, et le ménisque apparaît rouge groseille; l'addition de l'acide sulfureux contribue à faire ressortir plus nettement la coloration primitive.

Armé d'un réactif très sensible, M. Causse a essayé les eaux de la ville de Lyon ; il a trouvé de la cystine dans les eaux des puits des maisons où il s'était produit des cas de fièvre typhoïde.

D'après les recherches de M. Causse, la proportion de la cystine varie avec les saisons ; elle est à son maximum en septembre et octobre ; plus tard, elle diminue, et le minimum est en février et mars.

Les mêmes constatations ont été faites pour l'eau du Rhône distribuée dans la ville. Comparée à l'eau des puits de la Guillotière et des Brotteaux, la richesse en cystine de l'eau du Rhône peut être évaluée au dixième environ ; lorsque le fleuve déborde, la teneur s'élève et devient égale, parfois même supérieure, à celle des plus mauvais puits. Ces fluctuations correspondent à celles que présente la fièvre typhoïde.

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — M. BERTRAND (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de septembre 1900). — Lorsque le nitrate d'argent se trouve en présence d'un liquide

contenant de l'acide urique, il se forme un précipité blanc d'urate d'argent ; si la réaction a lieu en présence d'un carbonate alcalin, il y a réduction du sel d'argent par l'acide urique et formation d'un précipité noir d'argent métallique. Tel est le principe sur lequel repose le procédé proposé par M. Bertrand.

Lorsque la réaction est terminée, on jette le précipité sur un filtre ; on le lave pour éliminer les sels d'argent solubles ; on le traite ensuite par l'ammoniaque, afin de dissoudre l'oxyde d'argent, le phosphate et le chlorure d'argent. Il reste sur le filtre l'argent précipité, qu'on pèse, et on calcule le poids de l'acide urique, sachant que 1 milligr. d'acide urique correspond à 1 milligr. 235 d'argent.

Il est bon de chauffer pour rendre la réduction plus rapide. La quantité d'argent peut être déterminée par la méthode volumétrique de Charpentier, au sulfocyanure d'ammonium, avec l'azotate ferrique comme indicateur ; pour cela, on dissout l'argent à l'aide de l'acide nitrique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'or et de l'argent dans le cuivre industriel. — M. A. R. LEDOUX (*Engineer. and Min. Journ.* 1900, p. 307). — On pèse 1 *assay-ton* de tournures, et on dissout dans AzO^3H. Lorsque la dissolution est complète, on fait bouillir et on filtre pour enlever l'or. Le filtrat est ensuite traité par une une quantité suffisante d'une solution de chlorure de sodium pour précipiter tout l'argent. Il faut éviter un excès. On laisse le liquide reposer pendant toute une nuit ; on filtre le lendemain matin le chlorure d'argent ; puis on le scorifie avec l'or et on coupelle. Autrefois, beaucoup d'essayeurs ajoutaient SO^4H^2 et de l'acétate de plomb, pour entraîner le chlorure d'argent ; cela est inutile. Actuellement, très peu d'essayeurs emploient ce mode opératoire. Au lieu d'attendre toute une nuit, on peut agiter mécaniquement pendant une demi-heure à l'aide d'un appareil agitateur. On peut obtenir le même résultat en faisant passer pendant 3 heures un courant d'air dans la liqueur.

Dans beaucoup de cas cependant, le dosage de l'or obtenu par le procédé ci-dessus est trop lent, même lorsque l'or est enlevé au préalable, comme précédemment, par filtration. Il paraîtrait que quelquefois l'or est présent dans le cuivre sous forme de combinaison soluble dans AzO^3H ou dans le nitrate de cuivre concentré. On emploie alors la méthode suivante (1) :

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 105.

On pèse un certain nombre d'essais de 1/10 d'*assay-ton* chacun (ordinairement 10) et on les scorifie avec du plomb, jusqu'à élimination de presque tout le cuivre, et on coupelle les boutons de plomb, soit séparément, soit en les réunissant 5 par 5, rescorifiant et coupellant. La première scorification doit être conduite à haute température. Cette méthode est nommée *all-fire*. En général, pour des cuivres à 96-98 p. 100, contenant 1 à 5 onces d'or à la tonne, les résultats seront de 0,1 à 0,3 d'once plus élevés que par la première méthode.

L'auteur a étudié comparativement ces méthodes avec la méthode Godshall, consistant à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution sulfurique du cuivre, à froid, pendant deux minutes.

Cette nouvelle méthode, d'après M. Ledoux, n'a aucun avantage, au point de vue de la rapidité, sur les deux précédemment décrites, et quelquefois l'argent n'est pas complètement précipité. P. T.

Note du Traducteur. — Le système de l'*assay-ton*, employé aux Etats-Unis, est un système de poids destiné à simplifier le calcul des résultats d'analyses d'or et d'argent. L'*assay-ton* ou 29 gr. 166 représente juste autant de milligrammes qu'il y a d'onces troy dans une tonne avoir-du-poids.

Donc, pour une pesée initiale d'un assay–ton, chaque millig. du bouton obtenu représente 1 once troy de ces métaux dans 1 tonne de minerai.

Détermination des albuminoïdes digestibles dans les fourrages. — M. K. BULOW (*Journal f. Landwirtschaf* 1900, t. XLVIII, p. 1). — La détermination de la digestibilité de la matière azotée des fourrages peut être faite très exactement par un essai pratique sur les animaux ; les résultats en sont toutefois faussés par l'élimination, à côté des résidus de la digestion, des produits de transformation azotés. On ne peut doser facilement ces derniers pour déterminer, dans le reste des excréments, la partie d'azote insoluble non assimilée. Pfeiffer a seulement montré que les produits de transformation azotés, se trouvant dans les excréments de porcs nourris avec des produits exempts d'azote, sont solubles dans la pepsine ; quoiqu'il ne soit pas établi que les produits excrétés pendant une alimentation normale aient la même propriété, on ne fait intervenir, dans le calcul du coefficient de digestibilité, que l'azote insoluble dans les excréments après un traitement à la pepsine. Ce procédé est long et compliqué ; on peut y suppléer, dans une certaine mesure, par deux autres méthodes, qui opèrent la digestion artificiellement.

L'une, celle de Stutzer, qui a été adoptée par la 1re section du

dernier Congrès de chimie appliquée (1), reproduit, autant que possible, les phénomènes de la digestion animale. 2 gr. du produit subissent, d'abord, une première digestion de 24 heures par 250 cc. d'une solution acide de pepsine, puis un second traitement de 6 heures par 100 cc. solution alcaline de pancréatine.

L'autre méthode, celle de Kuhn, porte de 250 à 500 cc. la quantité du suc gastrique employé et de 24 à 48 heures la durée de la digestion; on ne fait plus le traitement à la trypsine.

Bülow a soumis ces deux méthodes à un examen comparatif avec l'essai pratique sur les animaux. La solution de pepsine fut préparée d'après les prescriptions originales de Stutzer, mais, pour la préparation de la trypsine, on a adopté les modifications de Salkowski, qui donnent une liqueur plus riche en ferment. 10 pancréas de bœufs sont dégraissés, hachés, placés au contact de l'air pendant 24 heures; le tout est ensuite réuni dans un flacon et arrosé de 5 fois son poids d'eau; celle-ci contient 8 cc. de chloroforme par litre pour éviter les moisissures. Après 3 jours de digestion à la cave, avec agitation fréquente, la solution est filtrée, acidifiée par l'acide acétique à 10 p. 100, jusqu'à formation d'un trouble, puis précipitée par son volume d'alcool à 96°. La trypsine précipitée est filtrée, débarrassée de l'alcool par évaporation à l'air, puis redissoute dans l'eau; on neutralise prudemment par le carbonate de soude; on amène le volume à un litre et on ajoute aussitôt un même volume de glycérine.

Pour déterminer l'azote digestible, 2 gr. de l'aliment non dégraissé, tamisé aux mailles de 1 millimètre, sont placés dans une étuve réglée à 38 degrés 1/2. Lorsque la prise d'essai a pris la température du milieu, on lui ajoute la solution de pepsine acidifiée par HCl; Bülow fixe à 1 p. 100 la quantité d'HCl nécessaire à l'opération. Après le temps fixé pour la digestion, on décante sur un filtre; on lave avec un litre d'eau chaude; on dessèche à 100 degrés et on attaque le résidu par le procédé Kjeldahl.

Il est nécessaire d'avoir au moins 500 cc. de suc gastrique, comme l'indique Kuhn, pour avoir une digestion complète; la limite de la dissolution est très nette et constante pour un même produit.

L'action de la trypsine est moins nette, car elle est faussée par la présence de la soude; la faible quantité de carbonate de soude nécessaire (0.19 p. 100) dissout déjà elle-même une quantité de matière azotée presque égale à celle qui est solubilisée par la trypsine.

C'est la méthode de Kuhn qui a donné les résultats les plus concordants avec des essais *in anima vili*.

Si l'on associe le traitement à la trypsine à la méthode Kuhn,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 425.

on dissout encore une certaine quantité de matière, et les résultats ne sont plus d'accord avec l'essai pratique ; on rétablit la concordance si l'on applique aux excréments le traitement à la trypsine, en plus du traitement ordinaire à la pepsine d'après Pfeiffer. Les coefficients de digestibilité sont changés, et Bülow conserve la préférence à la méthode originale de Kuhn, car la digestion complémentaire par la solution artificielle de trypsine paraît dissoudre de l'azote inassimilable par l'organisme.

L'auteur a également observé, au cours de ses recherches, qu'une dessiccation brutale des aliments modifie énormément leur digestibilité dans les liquides dissolvants extra-corpus ; si la dessiccation est absolument nécessaire pour la préparation de l'échantillon, il faut la faire à une température ne dépassant pas 55 à 60 degrés.

E. S.

Caractères des soies artificielles. — M. C. HASSAC (*The Analyst*, 1900, p. 275).— L'auteur a examiné les soies artificielles suivantes :

1° La soie Chardonnet fabriquée à Près-de-Vaux, près de Besançon ;

2° La soie Chardonnet fabriquée à Fismes (Marne) ;

3° La soie Chardonnet fabriquée à Walston, en Angleterre ;

4° La soie artificielle obtenue par le procédé Lehner et fabriquée à Glattbrugg, près de Zurich ;

5° La soie à la cellulose obtenue par le procédé du Dr Pauly au moyen de l'oxyde de cuivre ammoniacal et fabriquée à Oberbruch, près d'Aix-la-Chapelle ;

6° La soie à la gélatine.

Les échantillons nos 1, 2 et 4 sont similaires comme aspect. Leur lustre surpasse celui de la vraie soie, mais ils n'ont pas le toucher caractéristique de celle-ci et sont beaucoup moins souples. L'échantillon n° 3 est rugueux au toucher et a une apparence chevelue ; il rappelle plutôt le mohair que la soie. L'échantillon n° 5 ressemble comme apparence aux échantillons 1 et 2, mais est beaucoup plus lustré que ceux-ci, et, quand on le passe entre les doigts, il a le toucher caractéristique de la vraie soie.

Sous le microscope, les soies Chardonnet se ressemblent, excepté le produit de Fismes, qui paraît plus évidé ; ils peuvent se distinguer par l'examen des coupes transversales. La soie de Lehner est caractérisée par des fissures profondes, courant tout le long de la fibre et par des petites bulles d'air. La soie à la cellulose a une coupe transversale très régulière, et, sur la surface de la fibre, se trouvent de très fines lignes qui courent sur toute la longueur. La soie à la gélatine a une section transversale très régulière et presque circulaire ; elle est exempte de fissures et de bulles d'air.

Examinées à la lumière polarisée, les soies artificielles présentent la double réfraction, à l'exception de la soie à la gélatine, qui ne réfracte que très peu la lumière, comme le fait la soie naturelle. Dans l'échantillon n° 5, les couleurs d'interférence sont uniformes sur toute la longueur de la fibre, tandis que les soies au collodion donnent une série de colorations très variées suivant leur épaisseur.

Action des réactifs. — Les soies au collodion nos 1, 2, 3 et 4, contenant toujours une petite quantité de composés nitrés, donnent toujours une légère coloration bleuâtre lorsqu'on les traite avec une solution de diphénylamine dans SO^4H^2.

Lorsqu'on immerge dans l'eau les soies artificielles, toutes se gonflent ; quand on les traite par l'alcool absolu ou la glycérine, elles se contractent.

Traitées par SO^4H^2 concentré, les soies au collodion se dissolvent rapidement ; les soies à la cellulose, au contraire, deviennent transparentes et ne se dissolvent que très lentement ; les soies à la gélatine seules ne se dissolvent que si on les chauffe fortement avec le réatif.

HCl concentré n'a pas beaucoup d'action sur les soies artificielles, surtout à froid. A chaud, il dissout rapidement la soie à la gélatine.

L'acide acétique gonfle légèrement les soies artificielles, à l'exception de la soie à la gélatine, qui est dissoute à chaud presque complètement.

L'acide chromique en solution demi-saturée dissout rapidement à froid toutes les soies artificielles. La vraie soie est beaucoup plus lente à se dissoudre. Le coton, le lin et les autres fibres végétales ne sont point attaquées.

La lessive de potasse à 40 p. 100 de KOH dissout très rapidement la soie à la gélatine ; les soies à la cellulose ou au collodion se gonflent, mais ne se dissolvent pas, même à chaud ; le liquide qui surnage possède une coloration jaunâtre. La vraie soie blanche se dissout à l'ébullition dans ces conditions, mais elle ne colore pas le liquide.

Le réactif de Schweizer (oxyde de cuivre ammoniacal) gonfle rapidement les soies au collodion, puis les dissout ; la soie à la cellulose gonfle moins rapidement ; la soie à la gélatine ne se dissout pas, mais se colore en violet clair.

La solution alcaline glycérinée de cuivre dissout immédiatement la soie si l'on chauffe à 80 degrés ; le tussah ne se dissout à cette température qu'au bout d'une minute environ, ainsi que la soie artificielle à la gélatine. Les autres soies ne subissent aucune altération.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium colore les soies artificielles en rouge intense ou en brun-rougeâtre, et, si on les lave ensuite avec de l'eau, cette coloration disparaît, et les soies

artificielles au collodion restent colorées en bleu grisâtre; les soies à la cellulose ne donnent pas cette coloration.

La solution d'iode dans SO^4H^2 dilué colore la vraie soie en jaune, la soie à la gélatine en jaune-brunâtre ou rouge-brun, la soie au collodion en bleu, avec une légère teinte de violet, la soie à la cellulose en bleu pur.

La solution de chlorure de zinc iodé colore la soie au collodion en bleu-violet, la soie à la cellulose en gris-bleu ou gris-violet, la soie à la gélatine et la vraie soie en jaune.

Comme inflammabilité les soies artificielles, à l'exception de la soie à la gélatine, se comportent comme le coton. La soie à la gélatine se rapproche, à ce point de vue, de la soie naturelle.

H. C.

Dosage du camphre dans les huiles camphrées au moyen du polarimètre. — MM. NORMAND LÉONARD et METCALFE SMITH (*The Analyst*, 1900, p. 202). — Les auteurs ont déjà indiqué (1) deux méthodes pour le dosage du camphre dans les huiles camphrées : la première méthode était basée sur la densité du liquide,et la seconde,beaucoup plus exacte,donnait le pourcentage en camphre par la perte de poids obtenue par chauffage à une température déterminée. Dans le présent travail, les auteurs recommandent une troisième méthode, très rapide et exacte, qui est basée sur l'emploi du polarimètre.

Le pouvoir rotatoire du camphre, en solution dans l'alcool, le benzène ou autres dissolvants organiques, a été étudié par Landolt et d'autres expérimentateurs, mais aucune expérience de ce genre ne paraît avoir été faite avec les huiles.

Les auteurs ont déterminé le pouvoir rotatoire des solutions de camphre dans l'huile. Pour cela, ils ont fait dissoudre, à la température ordinaire, des poids connus de camphre dans des volumes déterminés d'huile d'olive, et ils ont examiné les différentes solutions ainsi obtenues dans le tube de 20 centimètres d'un appareil Schmidt et Haensch.

Voici les résultats qu'ils ont obtenus :

Camphre p. 100	Densité à 15 degrés	Rotation pour le tube de 20 cent.	Rotation pour un tube de 20 cent. pour 1 p. 100 de camphre
—	—	—	—
5,32	0,91903	+ 5°26	0°964
11,26	0,92173	+ 11°35	0°996
20,66	0,92604	+ 20°74	0°998
26,78	0,92911	+ 26°79	0°996

La dernière solution était saturée de camphre à la température de 10 degrés.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 178.

On remarque qu'une déviation de 1° correspond sensiblement à 1 p. 100 de camphre et que cette déviation, étant prise comme facteur pour calculer la proportion du composé en question, peut donner des résultats qui sont suffisamment exacts dans la majorité des cas. La déviation ne paraît pas être influencée par la température.

Bishop a montré que le pouvoir rotatoire de l'huile d'olive, pour un tube de 20 centimètres, était de + 0°13, et plusieurs échantillons d'huile de diverses provenances, examinés par les auteurs, se sont rapprochés de ce résultat. Cette faible déviation n'apporte aucune erreur sensible dans le dosage optique du camphre dissous dans diverses sortes d'huiles d'olive.

Dans le cas où d'autres huiles seraient substituées à l'huile d'olive, les erreurs d'observation seraient cependant plus grandes. Le pouvoir rotatoire de deux échantillons d'huile de colza a été trouvé de — 0°16 et — 0°3 ; celui de l'huile de sésame + 1°6, tandis que des échantillons d'huile minérale ont donné + 0°12 et + 0°42. Dans tous les cas, l'huile de colza et les huiles minéreles ne donnent qu'une déviation qui se rapproche beaucoup de celle de l'huile d'olive, et, si l'huile employée dans la préparation est connue, le procédé optique peut donner encore d'excellents résultats. H. C.

Nouvelles réactions colorées pour la recherche du citral et d'un certain nombre d'autres composés aromatiques. — M. HERBERT BURGESS (*The Analyst.*, 1900, p. 265). — L'auteur se sert d'un réactif préparé de la façon suivante :

Sulfate mercurique...........	10 gr.
Acide sulfurique au quart (en poids) q. s. pour...........	1 litre.

On opère comme suit : 2 cc. de la substance à examiner sont placés dans une petite fiole fermée avec un bouchon ; on y ajoute 5 cc. du réactif. On agite vigoureusement et on observe le changement de couleur ; on attend une dizaine de minutes et on note si la coloration a changé. On peut faire usage d'une petite plaque en porcelaine, lorsqu'on n'a qu'une très petite quantité de substance. Une goutte de substance, placée sur la plaque de porcelaine, est additionnée de 3 à 4 gouttes du réactif, et on agite avec une baguette de verre.

Les colorations suivantes sont caractéristiques :

Citral. — Coloration rouge vif, qui se produit par l'agitation, mais qui disparait rapidement et se transforme en un composé blanchâtre floconneux flottant sur la portion aqueuse.

Citronellal.— Coloration jaune vif, qui se forme par l'agitation. La coloration reste stable pendant assez longtemps.

Limonène.— Coloration d'un rose chair très faible, qui se forme au début, mais qui disparaît presque instantanément en laissant un composé blanchâtre.

Acétate de linalyle.— Coloration violette, qui reste permanente, mais qui augmente un peu en intensité avec le temps.

Linalol. — Coloration instantanée violet foncé.

Caryophyllène. — Composé jaunâtre, sans aucune coloration violette.

Eugénol. — Légère coloration violette au bout de quelques instants.

Aldéhyde cinnamique. — Aucune réaction.

Terpinéol. — Coloration rose chair et précipité.

Aldéhyde formique. — Aucune réaction.

Aldéhyde acétique. — Aucune réaction.

Benzaldéhyde. — Aucune réaction.

Aldéhyde anisique. — Aucune réaction.

Les essences suivantes ont été également étudiées :

Essence de cassia. — Composé jaunâtre, qui flotte sur l'essence. Ne change pas par agitation.

Essence de cannelle. — Composé brunâtre ; la partie aqueuse du mélange se colore très légèrement en violet. Au bout de quelque temps, le tout se transforme en une masse solide et noire.

Essence de girofle. — Par agitation, et au bout de quelques instants, il se produit une coloration violette dans la partie aqueuse surnageante ; cette coloration augmente un peu avec le temps.

H. C.

Dosage du cuivre dans les solutions de cyanure. — M. CLENNELL (*Journ. of Soc. chem. Ind.*, 1900, t. XIX, p. 15).— La méthode décrite par l'auteur est basée sur les réactions suivantes : 1° l'addition des acides minéraux dilués précipite le cuivre dans les solutions renfermant des cyanures doubles de cuivre; 2° le méthylorange n'est pas influencé par les acides cyanhydrique et carbonique ; 3° l'addition graduelle d'un acide à un mélange renfermant un cyanure double de cuivre, des cyanures alcalins et des alcalis caustiques ou carbonatés, ne précipite le cuivre qu'après la saturation des alcalis et des cyanures libres. Le précipité blanc permanent de cyanure de cuivre marque le terme de la reaction, et la liqueur devient, en même temps, active vis-à-vis du méthylorange. G. S.

Séparation du bismuth d'avec le plomb. — M. J. CLARK (*Jour. of. Soc. chem. Ind.*, 1900, t XIX, p. 26). — Ce procédé de séparation est basé sur la précipitation du bismuth par le fer métallique.

La solution des métaux, à l'état de chlorures, est portée à l'ébul-

lition avec de la tournure de fer, pour précipiter la totalité du bismuth.

On jette sur un filtre l'excès de fer et le bismuth ; on lave ; on redissout dans HCl additionné d'un peu de chlorate de potasse et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de bismuth est lavé, puis dissous dans AzO^3H, et l'on précipite le métal à l'état d'oxyde ; dans le premier liquide filtré, on transforme le chlorure de plomb en acétate, et l'on précipite sous forme de sulfate.

G. S.

Dosage des sulfosilicates dans les silicates sulfurés et les scories. — MM. HEMPEL et HAASY (*Zeits. f. anorg. Chem.* 1900, t. XXIII, p. 41). — Pour doser les sulfosilicates dans les silicates, on place la substance à examiner dans un tube de verre vert peu fusible et relié, d'un côté, à un appareil producteur de chlore, d'autre part, à des tubes appropriés contenant HCl dilué.

Sous l'action du courant de chlore, qu'on fait passer d'abord à froid, puis à la température du rouge, il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de silicium qui sont entrainés dans les tubes contenant HCl dilué. On détermine de la manière ordinaire la silice mise en liberté.

G. S.

Noix de muscade falsifiées. — M. RANWEZ (*Annales de pharmacie de Louvain* de janvier 1900). — M. Vanderplanken, inspecteur des denrées alimentaires en Belgique, a remis à M. le professeur Ranwez des échantillons de fausses noix de muscade ; ces fausses noix étaient de même forme et de même dimension que les vraies ; elles étaient recouvertes d'une poudre blanche d'enrobage, qui s'était accumulée dans les sillons et qui leur donnait l'apparence de vraies noix.

Elles portaient un léger bourrelet, qui n'était autre chose que la trace du joint des deux parties du moule qui avait servi à les fabriquer.

L'odeur et la saveur de ces fausses noix étaient normales ; il suffisait de les couper pour constater la falsification, car on n'apercevait pas ces veines enchevêtrées, dont la couleur est alternativement jaune-brunâtre et rouge-noirâtre, et qui caractérisent les noix vraies ; la coupe, au contraire, était terne, brunâtre et de coloration presque uniforme.

Au microscope, M. Ranwez a trouvé moins de différence ; il a rencontré les éléments de la poudre de muscades ; les particules étrangères étaient en faible proportion. M. Ranwez a remarqué la présence du mycélium appartenant à des moisissures, ce qui permettait de supposer l'emploi de noix avariées.

L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Humidité	11.69
Cendres	11.34
Cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique (silice)	3.90
Beurre de muscades (extrait éthéré)	15.42
Essence	1.76
Cellulose	8.24

D'après des analyses faites par M. Ranwez, la noix de muscade vraie a la composition suivante :

Humidité	15.53	14.54	15.47
Cendres	1.72	3.29	2.73
Beurre	31.38	33.40	37.62

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse chimique, microscopique et bactériologique des urines, par G. Dommergue. 1 vol. de 198 pages (Maloine, éditeur, 23, rue de l'École-de-Médecine). Prix : 4 francs. — L'auteur, qui s'occupe depuis quinze ans de l'analyse des urines, et qui a essayé la plupart des procédés de dosage proposés, a voulu faire profiter ses confrères des connaissances qu'il a acquises et exposer les procédés qu'il a adoptés comme étant les plus pratiques et les plus exacts. Parmi les faits sur lesquels l'auteur a plus spécialement appelé l'attention des spécialistes, signalons la présence normale de l'acétone dans l'urine. Les urines normales renferment des traces très faibles d'acétone ; les urines contenant du glucose renferment de l'acétone en plus ou moins grande quantité, et, chez les glycosuriques, le sucre peut disparaître complètement d'une manière passagère et faire place à des quantités notables d'acétone.

M. Dommergue a donné un grand développement à la partie microscopique et bactériologique.

Cet ouvrage, clair et précis, sera un excellent guide pour les chimistes ayant à s'occuper d'analyses d'urines.

Annales du Laboratoire chimique central des douanes d'Italie. — Le 5e volume des Annales du Laboratoire des douanes d'Italie, qui vient d'être publié par le docteur Villavecchia, directeur du Laboratoire, contient 19 études qui présentent un grand intérêt, en raison des sujets traités et des nombreux documents analytiques qu'on y trouve.

M. Villavecchia rapporte un grand nombre d'analyses d'échantillons de vins de Malaga, Moscatelle, Samos, Chypre, Madère, Xerès.

lition avec de la tournure de fer, pour précipiter la totalité du bismuth.

On jette sur un filtre l'excès de fer et le bismuth ; on lave ; on redissout dans HCl additionné d'un peu de chlorate de potasse et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de bismuth est lavé, puis dissous dans AzO^3H, et l'on précipite le métal à l'état d'oxyde ; dans le premier liquide filtré, on transforme le chlorure de plomb en acétate, et l'on précipite sous forme de sulfate.

G. S.

Dosage des sulfosilicates dans les silicates sulfurés et les scories. — MM. HEMPEL et HAASY (*Zeits. f. anorg. Chem.* 1900, t. XXIII, p. 41). — Pour doser les sulfosilicates dans les silicates, on place la substance à examiner dans un tube de verre vert peu fusible et relié, d'un côté, à un appareil producteur de chlore, d'autre part, à des tubes appropriés contenant HCl dilué.

Sous l'action du courant de chlore, qu'on fait passer d'abord à froid, puis à la température du rouge, il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de silicium qui sont entrainés dans les tubes contenant HCl dilué. On détermine de la manière ordinaire la silice mise en liberté.

G. S.

Noix de muscade falsifiées. — M. RANWEZ (*Annales de pharmacie de Louvain* de janvier 1900). — M. Vanderplanken, inspecteur des denrées alimentaires en Belgique, a remis à M. le professeur Ranwez des échantillons de fausses noix de muscade ; ces fausses noix étaient de même forme et de même dimension que les vraies ; elles étaient recouvertes d'une poudre blanche d'enrobage, qui s'était accumulée dans les sillons et qui leur donnait l'apparence de vraies noix.

Elles portaient un léger bourrelet, qui n'était autre chose que la trace du joint des deux parties du moule qui avait servi à les fabriquer.

L'odeur et la saveur de ces fausses noix étaient normales ; il suffisait de les couper pour constater la falsification, car on n'apercevait pas ces veines enchevêtrées, dont la couleur est alternativement jaune-brunâtre et rouge-noirâtre, et qui caractérisent les noix vraies ; la coupe, au contraire, était terne, brunâtre et de coloration presque uniforme.

Au microscope, M. Ranwez a trouvé moins de différence ; il a rencontré les éléments de la poudre de muscades ; les particules étrangères étaient en faible proportion. M. Ranwez a remarqué la présence du mycélium appartenant à des moisissures, ce qui permettait de supposer l'emploi de noix avariées.

L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Humidité	11.69
Cendres	11.34
Cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique (silice)	3.90
Beurre de muscades (extrait éthéré)	15.42
Essence	1.76
Cellulose	8.24

D'après des analyses faites par M. Ranwez, la noix de muscade vraie a la composition suivante :

Humidité	15.53	14.54	15.47
Cendres	1.72	3.29	2.73
Beurre	31.38	33.40	37.62

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse chimique, microscopique et bactériologique des urines, par G. DOMMERGUE. 1 vol. de 198 pages (Maloine, éditeur, 23, rue de l'École-de-Médecine). Prix : 4 francs. — L'auteur, qui s'occupe depuis quinze ans de l'analyse des urines, et qui a essayé la plupart des procédés de dosage proposés, a voulu faire profiter ses confrères des connaissances qu'il a acquises et exposer les procédés qu'il a adoptés comme étant les plus pratiques et les plus exacts. Parmi les faits sur lesquels l'auteur a plus spécialement appelé l'attention des spécialistes, signalons la présence normale de l'acétone dans l'urine. Les urines normales renferment des traces très faibles d'acétone ; les urines contenant du glucose renferment de l'acétone en plus ou moins grande quantité, et, chez les glycosuriques, le sucre peut disparaître complètement d'une manière passagère et faire place à des quantités notables d'acétone.

M. Dommergue a donné un grand développement à la partie microscopique et bactériologique.

Cet ouvrage, clair et précis, sera un excellent guide pour les chimistes ayant à s'occuper d'analyses d'urines.

Annales du Laboratoire chimique central des douanes d'Italie. — Le 5e volume des Annales du Laboratoire des douanes d'Italie, qui vient d'être publié par le docteur Villavecchia, directeur du Laboratoire, contient 19 études qui présentent un grand intérêt, en raison des sujets traités et des nombreux documents analytiques qu'on y trouve.

M. Villavecchia rapporte un grand nombre d'analyses d'échantillons de vins de Malaga, Moscatelle, Samos, Chypre, Madère, Xerès.

M. Fabris y traite de l'analyse des essences de citron, de limon, de térébenthine, etc., d'après les méthodes Schimmel, Soldaini et Brethé, et d'après des procédés qui lui sont particuliers ; il étudie aussi les moyens propres à reconnaître la fraude de l'essence de térébenthine par les essences de résine, etc. MM. Tortelli et Ruggeri exposent leur méthode pour la recherche du coton, du sésame et de l'arachide dans l'huile d'olive, et font une étude sur l'action de la chaleur sur les corps réducteurs et chromogènes des huiles de coton et de sésame.

M. Bianchi traite la question de l'analyse et de la composition des vermouths, et du dosage du sucre en présence de la dextrine.

On trouve encore, dans ce volume, une modification à la méthode Milliau, et une étude sur les vernis, copals, ambres, par M. Armani ; des recherches de M. Ruggeri sur le pouvoir éclairant de divers corps gras ; un long travail de M. Malagnini sur les extraits tanniques ; une étude sur les condiments par M. Camilla, et des procédés pour distinguer la soie artificielle des soies naturelles, par M. Solaro.

Ces travaux, qui seront consultés avec fruit par tous les chimistes, montrent qu'il y a, dans le laboratoire dirigé par M. Villavecchia, une production scientifique très intéressante.

Ferdinand Jean.

Tableaux synoptiques pour l'analyse des vins, de la bière, du cidre et du vinaigre, par P. Goupil, pharmacien de 1re classe. 1 vol. in-16 carré de 80 pages, avec figures, cartonné (J.-B. Baillière, et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix 1 fr.50. — Les tableaux synoptiques pour l'analyse des vins, des cidres et des bières que publie M. Goupil pourront être utiles aux chimistes et aux pharmaciens.

Voici les sujets traités dans ce volume :

Vin : Généralités. — Dosages et recherches. — Eléments normaux et caractères à déterminer. — Densité. — Acidité. — Extrait sec à 100 degrés. — Alcool. — Glycérine. — Sulfate de potasse. — Bitartrate de potasse. — Sucre. — Tannin. — Cendres. — Chlorures. — Phosphates. — Acide carbonique. — Acide succinique. — Falsifications et altérations. — Vinage. — Vinage accompagné de mouillage. — Acides minéraux libres. — Acide sulfureux. Sulfites. — Acide borique. Borax. — Acide salicylique. — Abrastol. — Saccharine. — Alun. — Plomb. — Cuivre. — Colorants minéraux. — Colorants végétaux. — Maladies des vins.

Bière : Eléments normaux et caractères à déterminer. — Densité. — Acidité. — Extrait sec à 100 degrés. — Alcool. — Glycérine. — Sucre réducteur (maltose). — Acide carbonique. — Cendres. — Phosphates. — Chlorure. — Dextrine. — Matières azotées. — Falsifications. — Réglisse. — Saccharine. — Acide salicylique. — Acide borique. Borax. — Acide sulfureux. Bisulfite. — Succédanés du houblon.

Cidre : Eléments normaux et caractères à déterminer. — Acide malique. — Principes pectiques. — Alcalinité des cendres. — Falsifications. — Acide tartrique. — Matières colorantes.

Vinaigre : Eléments normaux et caractères à déterminer. — Densité. — Extrait sec à 100 degrés. — Matières réductrices. — Acidité totale. — Bitartrate de potasse. — Cendres. — Falsifications. — Acides minéraux libres. — Plomb, cuivre.

De Paris aux mines d'or de l'Australie occidentale, par CHEMIN, ingénieur en chef des ponts et chaussées, ancien professeur à l'Ecole nationale des ponts et chaussées, chargé de mission par M. le Ministre de l'Instruction publique. 1 vol. in-8 de 370 pages, avec 111 photogravures, 9 cartes dans le texte et 2 planches (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris), prix : 9 fr. — L'Australie est connue depuis longtemps pour sa richesse en or et en métaux de toutes sortes. Mais, alors que les colonies de l'Est, Queensland, Victoria, New South Wales, fixaient l'attention du public et attiraient les capitaux du monde entier, l'*Australie de l'Ouest* ou la *Westralie* restait à peu près inconnue. Chargé d'une mission par le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, M. Chemin a passé près d'une année dans la Westralie. Dans cet ouvrage, il résume ce qu'il a vu et les renseignements qu'il a pu recueillir, particulièrement au point de vue minier, et s'efforce d'attirer l'attention sur ce pays encore trop peu connu, même de ses légitimes possesseurs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 6 juin au 28 juillet 1900 (1).

301.262 — 14 juin 1900. — **Hubou.** — Procédé de fabrication simultanée de noir d'acétylène et de dérivés chimiques.

301.300. — 15 juin 1900. — **Le Sueur.** — Procédé de traitement de l'air, dans le but de produire des fluides riches en oxygène.

301.749. — 30 juin 1900. — **Lederer.** — Procédé pour la fabrication de la cellulose acétylée.

302.361. — 20 juillet 1900. — **Société Gebruder-Flick.** — Procédé de fabrication de nitrites.

302.556. — 28 juillet 1900. — **Thesen.** — Traitement des varechs en vue de l'extraction de l'iode et autres produits.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1900.

TABLE DES AUTEURS